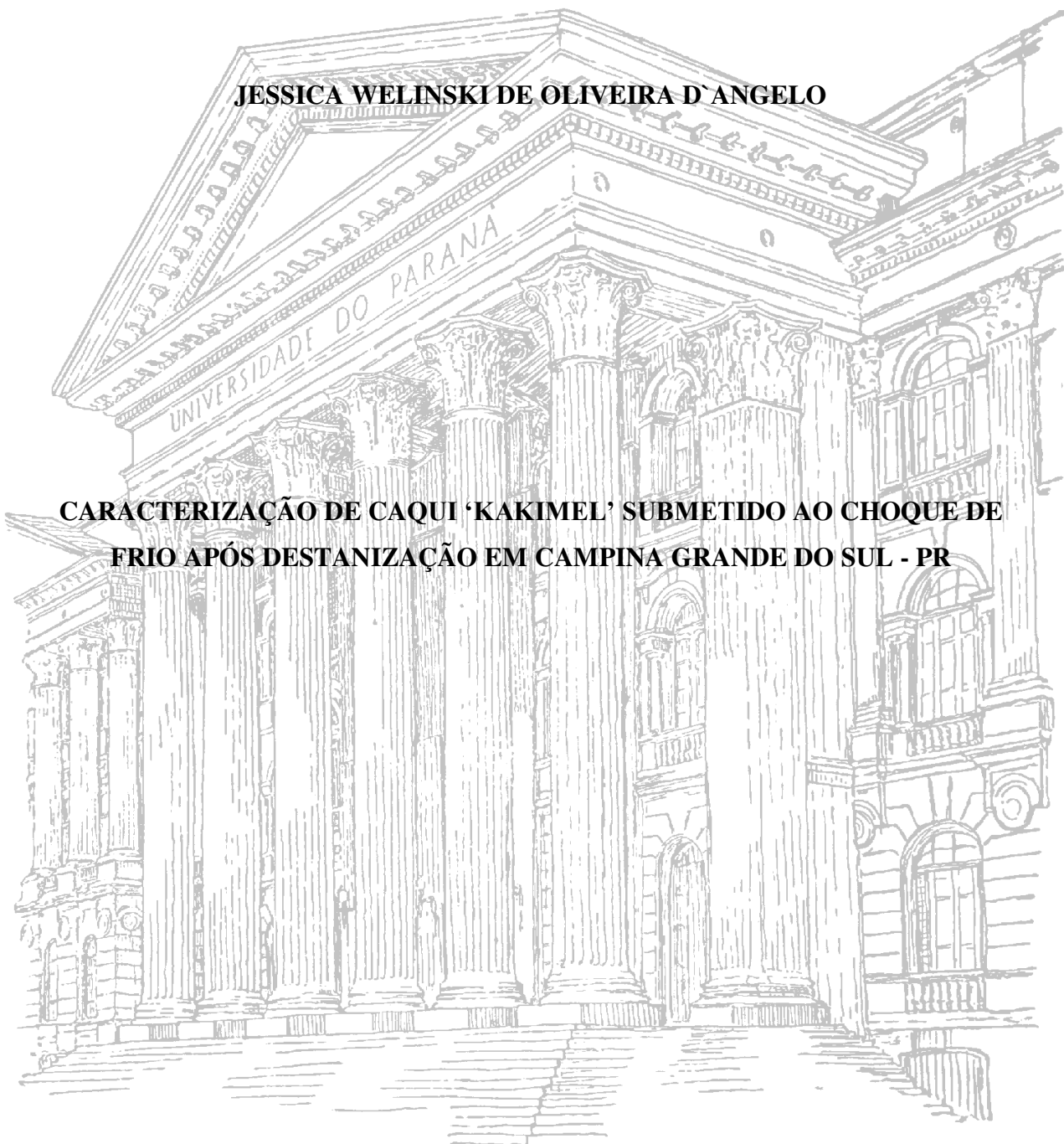


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JESSICA WELINSKI DE OLIVEIRA D'ANGELO

**CARACTERIZAÇÃO DE CAQUI 'KAKIMEL' SUBMETIDO AO CHOQUE DE
FRIO APÓS DESTANIZAÇÃO EM CAMPINA GRANDE DO SUL - PR**



CURITIBA

2014

JESSICA WELINSKI DE OLIVEIRA D'ANGELO

**CARACTERIZAÇÃO DE CAQUI 'KAKIMEL' SUBMETIDO AO CHOQUE DE
FRIO APÓS DESTANIZAÇÃO EM CAMPINA GRANDE DO SUL - PR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Produção Vegetal, Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Francine Lorena Cuquel
Co-orientadores: Prof. Dr. Luiz Antonio Biasi e
Prof. Dr. Walmes Marques Zeviani

CURITIBA

2014

D182 D'Angelo, Jessica Welinski de Oliveira
Caracterização de caqui 'Kakimel' submetido ao choque de
frio após destanização em Campina Grande do Sul - PR. / Jessica
Welinski de Oliveira D'Angelo. Curitiba : 2014
55 f. il.

Orientadora: Francine Lorena Cuquel

Co-orientadores: Luiz Antonio Biasi

Walmes Marques Zeviani

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná.

Setor de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em
Agronomia – Produção Vegetal.

1. Caqui. 2. Taninos. I. Cuquel, Francine Lorena. II. Biasi, Luiz
Antonio. III. Zeviani, Walmes Marques. IV. Universidade Federal do
Paraná. Setor de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação
em Agronomia – Produção Vegetal. V. Título

CDU 634.45



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
AGRONOMIA - PRODUÇÃO VEGETAL

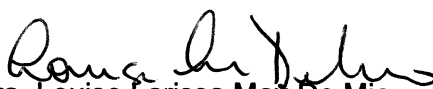


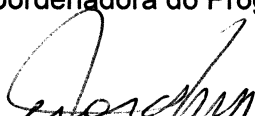
PARECER

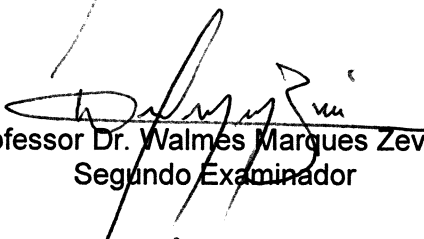
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Produção Vegetal, reuniram-se para realizar a arguição da Dissertação de MESTRADO, apresentada pela candidata **JESSICA WELINSKI DE OLIVEIRA D'ANGELO**, sob o título **"CARACTERIZAÇÃO DE CAQUI 'KAKIMEL' SUBMETIDO AO CHOQUE DE FRIO APÓS DESTANIZAÇÃO EM CAMPINA GRANDE DO SUL-PR"**, para obtenção do grau de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Produção Vegetal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná.

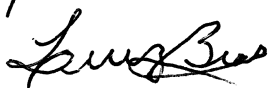
Após haver analisado o referido trabalho e argüido a candidata são de parecer pela **"APROVAÇÃO"** da Dissertação.


Curitiba, 24 de Fevereiro de 2014.


Professora Dra. Louise Larissa May De Mio
Coordenadora do Programa


Professor Dr. Ricardo Kluge
Primeiro Examinador


Professor Dr. Walmes Marques Zeviani
Segundo Examinador


Professor Dr. Luiz Antonio Biasi
Terceiro Examinador


Professora Dra. Francine Lorena Cuquel
Presidente da Banca e Orientadora

Dedico

À minha mãe.

AGRADECIMENTO

Acima de tudo à Deus, pai misericordioso por me privilegiar de exercer uma profissão magnífica.

Aos meus pais, por terem me dado educação e valores. À minha mãe, amor incondicional, por me ensinar a ler e a amar os estudos. Ao meu pai, por me ensinar o amor à natureza e me incentivar a escolha da minha profissão. A vocês que, muitas vezes, renunciaram aos seus sonhos para que eu pudesse realizar o meu, partilho a alegria deste momento.

À minha irmã, pela amizade e pelos momentos difíceis que enfrentamos juntas ao longo da nossa vida. Obrigada por ser minha amiga e me apoiar em todos os momentos. Ao meu avô Rochael (*in memoriam*) por ter me ensinado a ser nobre, na essência da palavra. À minha avó Maria pela garra, perseverança e pelos conselhos. À minha avó Tereza (*in memoriam*) pelos lindos sorrisos que marcaram minha infância. Aos meus amigos, aliás, irmãos, Anderson, Marcella e Ana por sempre torcerem por mim e por este sonho.

Ao meu noivo Rodrigo, por estar comigo nesses dois últimos anos, por me apoiar, me escutar, por ser paciente nos dias de estresse, pelas madrugadas que passou comigo no laboratório me trazendo segurança e, acima de tudo, pelo carinho e amor que dedicou durante esse tempo. Amo você.

Aos meus irmãos do Grupo de Oração Jovem Leão de Judá, pelas orações, partilhas, e pela amizade sincera de cada um de vocês. Também à nova família que formei ao longo da minha história: Maria Cristina, Rudi (*in memoriam*), Ana Clara e Maikon, por torcerem por mim e pelo meu sucesso.

À Renata Bolzan, a ‘chefa’, que me apresentou o universo pós-colheita. Obrigada por cada ensinamento, pela amizade e pelas madrugadas no laboratório, que se tornaram divertidas apesar de todo cansaço. Aos ‘carniças’ Gustavo e Zé, que, juntos, aprendemos o nome de cada vidraria, de cada equipamento e a tal redação científica.

À produtora Beti, por cada fruto colhido para a execução desta pesquisa, por sempre me receber com muito carinho e estar de prontidão para sanar minhas dúvidas.

Aos colegas e amigos do grupo de estudos em Pós-Colheita: Grasiela, Emily, Beбето, Camila, Luciane e Nomura, pela amizade e pelas importantes contribuições no desenvolvimento deste trabalho. A cada estagiário que, de alguma forma, contribuiu para a execução desta pesquisa e de tantas outras que realizamos ao longo do mestrado: Brenna,

Aline, Flávia, Suzane, Jair, Rodrigo e Paulo.

A cada um dos colegas e amigos que fiz ao longo da pós-graduação, em especial à Marcelle, Gilberto, Ana Lucia, Rafaele, Wanderlei, Gilnei, Carlos e Maria Emília, pelos momentos de descontração na sala de estudos, e por sempre estarem dispostos a colaborarem na resolução de cada etapa ao longo da pesquisa, incluindo os reagentes e a água destilada.

Aos grandes mestres Edilberto Possamai, Átila Francisco Mógor, Louise Larissa May de Mio, Flávio Zanette, Marco Aurélio Melo Machado e Lucimeris Ruaro por cada ensinamento ao longo desta trajetória.

Aos meus co-orientadores Prof. Dr. Luiz Antonio Biasi, pelos inúmeros ensinamentos desde a minha graduação até a conclusão deste trabalho, e Prof. Dr. Walmes Zeviani, pelas suas contribuições nas análises estatísticas.

Para finalizar, à Prof^a. Dr^a. Francine Lorena Cuquel, minha orientadora e exemplo profissional. Obrigada por cada orientação ao longo desses anos que trabalhamos juntas. Pelos conselhos, pelos puxões de orelha, pelo incentivo, pela confiança, por me ensinar a amar a pesquisa. Quando ‘crescer’, quero ser como você.

Com vocês, queridos, divido a alegria desta experiência.

*"Tendo amor e saúde, da vida eu não reclamo, eu
amo a vida que levo, levo a vida que amo."*

Tião Carreiro

RESUMO

O caqui 'Kakimel' é cultivado principalmente em Campina Grande do Sul – Paraná e é muito apreciado pela doçura de sua polpa. Pertencente ao grupo dos caquis taninosos (adstringentes), os frutos necessitam passar por um processo de destanização para serem consumidos e isto também causa o amolecimento da polpa. Entre os métodos de destanização do caqui, a exposição ao vapor de álcool etílico é o mais utilizado na região de produção. Entretanto, segundo os produtores da Cooperativa dos Produtores de Campina Grande do Sul (CPCamp), há recuperação da adstringência após a destanização, o que eles atribuem ao estresse causado por um choque de frio durante o transporte destes frutos. Pesquisas sobre as características deste cultivar e seu processo de destanização são escassas no meio científico. Desta forma, surge a necessidade de se desenvolver tecnologias que promovam um eficiente processo de destanização do 'Kakimel', mantendo a qualidade destes frutos. Objetivou-se com esta pesquisa caracterizar os caquis 'Kakimel', remover a adstringência destes frutos com o uso de vapor de álcool etílico e medir a eficiência da manutenção da destanização nos frutos submetidos ao choque de frio após o tratamento. Os frutos foram expostos ao vapor de álcool etílico durante 12, 24, 36 e 48 horas e armazenados sob temperatura de 22 °C e 95% de umidade relativa. Após o tratamento, 50% dos frutos foram submetidos a um choque de frio a 6 °C por duas horas e retornaram às mesmas condições de armazenamento. Os outros 50% foram mantidos a uma temperatura de 22 °C e 95% de umidade relativa durante todo o período após a exposição ao vapor de álcool etílico. O experimento foi repetido nas safras de 2012 e 2013. A caracterização dos frutos foi realizada logo após a colheita e após os tratamentos (3, 5, 7, 9 e 11 dias de armazenamento). As variáveis analisadas foram: teor de taninos solúveis, massa fresca, pH, teor de sólidos solúveis, acidez titulável, firmeza e coloração da casca e da polpa. Os caquis 'Kakimel' produzidos em Campina Grande do Sul tem altos teores de taninos solúveis, com valores de 1,33 a 1,44%, sólidos solúveis variando de 17,61 a 16,48 °Brix, acidez titulável de 0,15 a 0,13% e pH de 5,54 a 5,50, com a coloração da casca passando de amarelo-alaranjado no momento da colheita para amarelo-avermelhado aos 11 dias após a colheita. A adstringência dos frutos foi removida após 3 dias nos frutos expostos ao vapor de álcool etílico por um período de 24 horas e após 5 dias nos frutos expostos ao vapor de álcool etílico por um período de 12 horas. O choque de frio não ocasiona a recuperação da adstringência dos frutos de caquizeiro 'Kakimel'.

Palavras-Chave: *Diospyrus kaki* L.; adstringência; taninos; pós-colheita; álcool etílico.

ABSTRACT

The persimmon 'Kakimel' is mainly grown in Campina Grande do Sul - Paraná and is greatly appreciated by the sweetness of his pulp. Belonging to the group of tannin persimmon (astringent), the fruits need to go through a process of astringency removal to be consumed and it also causes softening of the pulp. Among the methods of astringency removal of persimmon, exposure to ethyl alcohol vapor is the most widely used in the production region. However, according to the producers of Cooperativa dos Produtores de Campina Grande do Sul (CPCamp), there is recovery of astringency after astringency removal, which they attributed to stress caused by a cold shock during transport of these fruits. Research on the characteristics of this cultivar and the process of astringency removal are scarce in the scientific community. In this way, the need to develop technologies that promote an efficient process of astringency removal of the 'Kakimel', maintaining the quality of these fruits. It was aimed with this research to characterize the fruits of persimmon 'Kakimel', remove the astringency of the fruits with the use of ethyl alcohol vapor and measure the efficiency of astringency removal's maintenance in fruits submitted to cold shock after treatment. The fruits were exposed to ethyl alcohol vapor during 12, 24, 36 and 48 hours and stored under a temperature of 22 °C and 85 ± 5% relative humidity. After treatment, 50% of the fruits was subjected to a cold shock to 6 °C for two hours and returned to the same storage conditions. The other 50% were kept at a temperature of 22 °C and 95% relative humidity throughout the period after exposure to the ethyl alcohol vapor. The experiment was repeated at the crops of 2012 and 2013. The characterization of the fruits was performed after harvest and after the treatments (3, 5, 7, 9 and 11 days of storage). The analyzed variables were: soluble tannins, fresh mass, pH, soluble solids, titratable acidity, firmness and color of peel and pulp. Persimmons 'Kakimel' produced in Campina Grande do Sul has high levels of soluble tannins, with values from 1,33 to 1,44%, soluble solids ranging from 17,61 to 16,48 °Brix, titratable acidity of 0,15 to 0,13% and pH 5,54 to 5,50, with color of peel from yellow-orange at harvest to reddish-yellow at 11 days after harvest. The astringency of fruits were removed 3 days after the fruits exposed to ethyl alcohol vapor for a period of 24 hours and 5 days after the fruits exposed to ethyl alcohol vapor for a period of 12 hours. The cold shock doesn't cause the recovery of astringency of the fruits of persimmon 'Kakimel'.

Keywords: *Diospyrus kaki* L.; astringency; tannins; post-harvest; ethyl alcohol.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	14
2.1 ASPECTOS GERAIS DA CULTURA DO CAQUIZEIRO	14
2.2 ADSTRINGÊNCIA.....	15
2.2.1 Remoção Artificial da Adstringência	17
2.2.2 Fatores que Afetam a Eficiência da Remoção Artificial da Adstringência	18
2.4 COMPORTAMENTO DOS CAQUIS NO PROCESSO DE DESTANIZAÇÃO	20
2.4.1 Coloração	20
2.4.2 Firmeza	21
2.4.6 Taninos Solúveis	22
2.4.3 Potencial Hidrogeniônico (pH)	23
2.4.4 Sólidos Solúveis (SS)	23
2.4.5 Acidez Titulável (AT).....	24
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	26
3.1 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS.....	27
3.1.1 Não-destrutivas.....	27
3.1.2 Destrutivas	28
3.2 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	29
4 RESULTADOS	31
5 DISCUSSÃO	42
6 CONCLUSÕES	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da formação dos tratamentos e os respectivos períodos após a colheita em que ocorreram as análises físicas e químicas.	27
Figura 2 – Modelo não-linear utilizado para descrever o conteúdo médio de tanino solúvel em função do tempo.....	30
Figura 3 – (a) Umidade relativa (%), (b) precipitação total (mm), (c) radiação solar média ($W m^{-2}$) e (d) temperatura média ($^{\circ}C$) da estação meteorológica de Pinhais - PR. Fonte: SIMEPAR - Sistema Meteorológico do Paraná.	32
Figura 4 – Efeito dos tratamentos de frio sobre o teor de taninos solúveis (%) dos caquis 'Kakimel' ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. Figuras abertas representam os valores absolutos, figuras fechadas representam os valores estimados, linhas tracejadas horizontais indicam o valor 0,1% de taninos solúveis.	33
Figura 5 – Efeito dos tratamentos de frio sobre a massa fresca (g) dos caquis 'Kakimel' ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. Bandas de confiança de 95%.	34
Figura 6 – Efeito dos tratamentos de frio sobre o teor de sólidos solúveis ($^{\circ}Brix$) dos caquis 'Kakimel' ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. Barras verticais representam os intervalos de confiança de 95% para as médias.	36
Figura 7 – Efeito dos tratamentos de frio sobre a acidez titulável (%) dos caquis 'Kakimel' ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. Barras verticais representam os intervalos de confiança de 95% para as médias.	37
Figura 8 – Efeito dos tratamentos de frio sobre o pH dos caquis 'Kakimel' ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. As barras verticais representam os intervalos de confiança de 95% para as médias.	38
Figura 9 – Efeito dos tratamentos de frio sobre a firmeza (N) dos caquis 'Kakimel' ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. As barras verticais representam os intervalos de confiança de 95% para as médias.	39
Figura 10 – Mudança da coloração da casca de caquis 'Kakimel' ao longo do armazenamento. (A) fruto recém-colhido; (B) fruto armazenado por 5 dias; (C) fruto armazenado por 11 dias.	39
Figura 11 – Efeito dos tratamentos de frio sobre o índice de cor da casca dos caquis 'Kakimel' ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. Bandas de confiança de 95%.	40
Figura 12 – Efeito dos tratamentos de frio sobre o índice de cor da polpa dos caquis 'Kakimel' ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. Barras verticais representam os intervalos de confiança de 95% para as médias.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterizações físicas e químicas dos caquis ‘Kakimel’ recém-colhidos nas safras de 2012 e 2013. Taninos solúveis (TS), em %, massa fresca (MF), em gramas; sólidos solúveis (SS), em °Brix; acidez titulável (AT) em % de ácido málico; potencial hidrogeniônico (pH); firmeza, em Newtons (N) e índice de cor (IC) da casca e da polpa. 31

Tabela 2 – Resumo do quadro de análise de variância dos efeitos dos diferentes períodos de exposição ao vapor de álcool etílico (AE), choque de frio (F) e dos períodos de armazenamento (AR) das variáveis sólidos solúveis (SS), acidez titulável (AT), potencial hidrogeniônico (pH), firmeza e índice de cor (IC) da polpa de caquis ‘Kakimel’ para a safra de 2012. 35

Tabela 3 – Resumo do quadro de análise de variância dos efeitos dos diferentes períodos de exposição ao vapor de álcool etílico (AE), choque de frio (F) e dos períodos de armazenamento (AR) das variáveis sólidos solúveis (SS), acidez titulável (AT), potencial hidrogeniônico (pH), firmeza e índice de cor (IC) da polpa de caquis ‘Kakimel’ para a safra de 2013. 35

1 INTRODUÇÃO

Os frutos do caquizeiro (*Dyospirus kaki* L.) são classificados quanto à adstringência e cor de polpa em três diferentes grupos: ‘Shibugaki’, ‘Amagaki’ e ‘Variável’. O grupo ‘Shibugaki’ engloba as cultivares de caquis de polpa amarela e sempre taninosas, conhecidos também como caquis “amarrentos”. Estes frutos necessitam passar pelo processo de destanização, ou seja, reduzir a menos de 0,1% o conteúdo de taninos solúveis antes de serem enviados ao mercado consumidor.

A cultivar Kakimel, pertencente ao grupo dos caquis ‘Shibugaki’ (taninosos), é produzida no município de Campina Grande do Sul – PR e municípios vizinhos. Apesar de seus frutos serem muito apreciados por suas características sensoriais, principalmente pela doçura da polpa, pesquisas com esta cultivar são escassas no meio científico. Além disso, o problema relatado pelos produtores de caqui ‘Kakimel’ da Cooperativa dos Produtores de Campina Grande do Sul (CPCamp) é que os frutos recém-destanizados recuperam a adstringência ao longo do transporte para o mercado consumidor. Segundo eles, a recuperação da adstringência é causada pelo choque de frio durante o transporte realizado sob as baixas temperaturas na época da colheita, impossibilitando o consumo imediato destes frutos. Entretanto, não existem relatos na literatura de que um choque de frio em caquis recém-destanizados possa acarretar em recuperação da adstringência.

Estes produtores possuem pequenas propriedades, as quais frequentemente são exploradas em sistema de agricultura familiar. Entre as técnicas utilizadas para a remoção artificial da adstringência, a exposição dos frutos a vapores de álcool etílico é a técnica empregada pelos produtores de ‘Kakimel’ por ser bastante econômica. Entretanto, existe muito empirismo na maneira como ela tem sido executada, tanto no que se refere às concentrações, quanto às temperaturas e período de exposição ao vapor de álcool etílico, além de ser uma técnica que causa uma redução na firmeza dos frutos. Desta maneira, surge a necessidade de se desenvolver tecnologias que promovam um eficiente processo de destanização do ‘Kakimel’ sem que haja um amolecimento excessivo dos caquis, mantendo a qualidade destes frutos.

Assim, objetivou-se com esta pesquisa caracterizar os caquis ‘Kakimel’, remover a adstringência destes frutos com o uso de vapor de álcool etílico e medir a eficiência da manutenção da destanização nos frutos submetidos ao choque de frio após o tratamento.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ASPECTOS GERAIS DA CULTURA DO CAQUIZEIRO

O caquizeiro (*Diospyros kaki*) é originário do continente asiático, onde é cultivado principalmente na China, Japão e Coréia do Sul (Brackmann, 2003). Foi introduzido em São Paulo no final do século XIX e, a partir de 1920, ocorreu a expansão da cultura com a chegada dos imigrantes japoneses, que trouxeram o domínio das técnicas de produção e outras variedades (Martins e Pereira, 1989).

É uma espécie frutífera de grande expressão econômica para o Brasil, sendo exportado para diversos países (IBRAF, 2013). O Estado do Paraná é o quarto maior produtor nacional de caquis, com produção de cerca de 14.334 toneladas, em uma área de aproximadamente 1.058 hectares, produção essa geradora de uma arrecadação agrícola de 17,7 milhões de reais (IBGE, 2014).

Segundo Danieli et al. (2002) a maturação do caqui ocorre de fevereiro a maio, dependendo das cultivares. O período de colheita e oferta é relativamente curto, aproximadamente 60 a 90 dias, sendo que a colheita pode chegar até o mês de maio e a oferta até junho (Fiovaranço e Paiva, 2007).

As cultivares de caqui são divididas em dois grupos: aquelas cujos frutos não apresentam mudança de coloração de polpa quando são polinizadas (constantes em relação à polinização – PC) e aquelas cujos frutos apresentam polpa clara quando não polinizadas (sem sementes) e polpa escura quando polinizadas (com sementes) (variáveis em relação à polinização – PV). Outra classificação corresponde a ser adstringente (A) e não-adstringente (NA). Portanto, quando combinados têm-se os grupos PCA (Taubaté, Hachiya, Pomelo e Rubi), PCNA (Fuyu, Jiro e Fuyuhana), PVA (Aizumishirazu, Rama Forte e Giombo) e PVNA (Zenjimar, Shogatsu e Mizushima) (Ito, 1971).

No Brasil, os frutos são classificados em três grupos: ‘Shibugaki’, que compreende as variedades de polpa sempre taninosa e amarela (com ou sem sementes); ‘Amagaki’, que abrange as variedades sempre não taninosas, de polpa amarelada (com ou sem sementes) e ‘Variável’, que inclui as variedades de polpa taninosa e de cor amarelada, quando sem

sementes e não taninosa, parcial ou totalmente, quando apresentam uma ou mais sementes (Campo Dall'Orto et al., 1996).

A cultivar Kakimel é pertencente ao grupo dos caquis 'Shibugaki', que necessita passar pelo processo de destanização para ser comercializada. Apresenta frutos grandes, de forma globosa a cordiforme, polpa de coloração amarelo-alaranjada, muito doce e epiderme alaranjada-intensa. A planta é vigorosa, a copa é fechada a semi-aberta e apresenta boa produtividade, necessitando de escoramento de galhos em anos de muita produção de frutos e de desbastes para evitar redução de produção no ano subsequente. É uma cultivar produzida no município de Campina Grande do Sul – Paraná e municípios vizinhos (Biasi, 2009).

2.2 ADSTRINGÊNCIA

Adstringência é uma sensação gustativa provocada pelos taninos presentes em alguns alimentos. Na boca, os taninos precipitam as proteínas presentes na saliva, principalmente a amilase, a qual, uma vez ligada aos receptores de sabor causa uma sensação de secura no palato (Besada et al., 2013).

O caqui é uma fonte de compostos fenólicos, consistindo principalmente de taninos condensados (proantocianidinas do grupo B) (Vásquez-Gutiérrez et al., 2011). Estes compostos têm a capacidade de formarem complexos estáveis com metais e proteínas e são responsáveis pela adstringência dos frutos (Zhang et al., 2011).

Os taninos são definidos funcionalmente como compostos fenólicos hidrossolúveis, com peso molecular entre 500 e 3.000 g mol⁻¹, tendo a capacidade de precipitar alcalóides, gelatina e outras proteínas (Fenemma et al., 2010; Hassanpour et al., 2011). Costumam ser classificados em dois grupos: (1) proantocianidinas, também chamados de “taninos condensados” e (2) poliésteres de glicose do ácido gálico de ácidos hexa-hidroxifenil, também conhecidos como “taninos hidrolisáveis” (galotaninos e elagitaninos) (Khanbabaei e Ree, 2001).

É possível que haja o envolvimento de dois mecanismos na perda natural da adstringência, sendo que um deles é dependente da produção de etanol e, presumivelmente, acetaldeído, pelas sementes durante o desenvolvimento dos frutos, estando associado aos tipos PVNA, PVA e PCA (Oshida et al., 1996). Por outro lado, supõe-se que o segundo

mecanismo, constatado em frutos das cultivares do tipo PCNA, esteja relacionado ao menor tamanho das moléculas de tanino, de baixo peso molecular e menor reatividade (Taylor, 1993). Sugiura et al. (1979)¹, citados por Edagi e Kluge (2009) verificaram que os frutos de cultivares adstringentes acumulam baixos níveis de etanol e acetaldeído durante todo o período de crescimento e desenvolvimento.

De acordo com Pesis (2005) e Edagi e Kluge (2009), o acetaldeído é o composto responsável pela polimerização das moléculas de tanino. Pesis e Ben-Aire (1984) demonstraram *in vitro* que o acetaldeído reage com o tanino dos caquis formando um gel insolúvel, comprovando a hipótese que o tanino solúvel de frutos adstringentes é polimerizado pelo acetaldeído para formar um complexo insolúvel, não adstringente. Segundo os mesmos autores, o acetaldeído está envolvido tanto no processo natural quanto artificial da remoção da adstringência. De acordo com Taiz e Zeiger (2009), o acetaldeído é formado sob condições de anaerobiose, nas quais o piruvato é mantido no citosol, onde, através de uma reação catalisada pela piruvato descarboxilase, é quebrado em dióxido de carbono e acetaldeído. Segundo Hribar et al. (2000), altas concentrações de acetaldeído são tóxicas para as células vegetais e, por meio de processo adaptativo, ele é rapidamente transformado em um composto menos tóxico, o etanol, através de uma reação catalisada pela enzima álcool desidrogenase.

Taira et al. (1997) em estudo com caquis ‘Hiratanenashi’ encontraram taninos insolubilizados por outro fator, sem acúmulo de acetaldeído. Segundo os autores, a formação de complexos de pectina-tanino, durante o amolecimento dos frutos, pode reduzir a adstringência. Assim, tanto a formação do complexo pectina-tanino quanto a polimerização do tanino estão envolvidos na redução da adstringência (Taira et al., 1997).

Segundo Kawakami et al. (2005², 2006³), citados por Yakushiji & Nakatsuka (2007), as cultivares que apresentam fácil remoção da adstringência têm baixa expressão do gene *DkADH1* (álcool desidrogenase) e aquelas com difícil remoção da adstringência têm expressão muito elevada do gene *DkADH1*. Estes resultados sugerem que a enzima álcool

¹ Sugiura, A., Yonemori, K., Harada, H., Tomana, T., 1979. Changes in the ethanol and acetaldehyde contents of Japanese persimmon fruits in relation to natural loss of astringency. Studies from the Institute of Horticulture. 9, 41-47.

² Kawakami M., Itai, A., Tanabe, K., Itamura, H., 2005. The relationship between varietal differences in the ease of astringency removal and expression analysis of genes for ethanolic fermentation pathway in persimmon fruits. J. JPN Soc. Hortic. Sci. 74, 440.

³ Kawakami M., Itai, A., Itamura, H., Tanabe, K., Yamada, M., Kadowaki, T., 2006. It is wrong that ethanol converts to acetaldehyde which removes astringency of persimmon fruit by ethanol treatment. J. JPN Soc. Hortic. Sci. 75, 169.

desidrogenase é regulada por *feedback* positivo na biossíntese do etanol, causando acúmulo de etanol. Além disso, tratamentos com etanol e CO₂ aumentam a expressão do gene *DkPDC1* (piruvato descarboxilase). Diferenças varietais na facilidade de remoção da adstringência podem ser dependentes da proporção da expressão *DkPDC1/DkADH1*. Este conceito pode levar ao desenvolvimento de métodos de remoção de adstringência adequados para cada cultivar (Yakushiji e Nakatsuka, 2007).

2.2.1 Remoção Artificial da Adstringência

Os caquis são, em sua maioria, consumidos *in natura*, e necessitam passar pelo processo da remoção artificial da adstringência anterior ao consumo (Antoniolli et al., 2000). O processo artificial para a remoção da adstringência é denominado destanização (Vieites et al., 2012). Este processo consiste em induzir a polimerização das moléculas de tanino, tornando-as insolúveis e, conseqüentemente, incapazes de reagir com as enzimas presentes na saliva (Edagi e Kluge, 2009). A polimerização das moléculas de tanino pode ser causada por ligações covalentes com moléculas de acetaldeído ou por interações não-covalentes com outros componentes presentes no citosol (Edagi e Kluge, 2009).

De acordo com Yin et al. (2012), têm-se buscado o desenvolvimento de tecnologias para a remoção da adstringência em caquis. Entre estas tecnologias, as mais utilizadas são: atmosfera com alta concentração de dióxido de carbono (Del Bubba et al., 2009) ou baixa concentração de oxigênio (Gardin et al., 2012), aplicação de ethephon, álcool ou vinagre (Biasi e Gerhardt, 1992) e a exposição dos frutos à vapores de etanol ou ao etileno (Antoniolli et al., 2000; 2002; Shimizu et al., 2002; Blum et al., 2008).

A solução mais econômica e eficiente para a destanização de caquis tem sido a aplicação de vapores de álcool etílico (Edagi et al., 2009). Esta técnica consiste no armazenamento dos frutos em câmaras sob condições que propiciem sua vaporização. A penetração do álcool etílico no fruto ocorre, principalmente, através da superfície da casca e aumenta, proporcionalmente, em função da sua concentração na atmosfera circundante (Kato, 1984). Uma vez absorvido, o álcool etílico é transformado em acetaldeído através da ação da enzima álcool desidrogenase, e o acetaldeído formado reage com os taninos solúveis causando sua polimerização e tornando-os insolúveis (Ito, 1971).

Antoniolli et al. (2000), avaliando o efeito de diferentes períodos de exposição ao vapor de álcool etílico na remoção da adstringência de caquis ‘Giombo’, observaram que o período de 24 horas apresentou melhor eficiência na destanização dos frutos, sendo que o melhor período para consumo dos frutos situou-se entre o 4º e o 8º dia após o tratamento, considerando-se que a partir do 4º dia a concentração de taninos solúveis ficou abaixo de 0,1%, imperceptível ao paladar. Testando a eficácia de subdosagens de álcool etílico na destanização de caquis ‘Giombo’ em diferentes períodos de exposição, Edagi et al. (2009) concluíram que a concentração de 1,75 mL.kg⁻¹ de álcool etílico, durante 12 horas, foi suficiente para destanizar completamente os frutos, os quais ficaram aptos para o consumo aos quatro dias após o tratamento. Já Shimizu et al. (2002), avaliando a influência de diferentes concentrações de álcool etílico na remoção da adstringência de caquis ‘Mikado’ e ‘Rama Forte’, concluíram que a concentração de 7 mL.kg⁻¹ de álcool etílico proporcionou maior decréscimo nos teores de taninos, atingindo níveis recomendados para o consumo a partir de 72 horas após o tratamento.

2.2.2 Fatores que Afetam a Eficiência da Remoção Artificial da Adstringência

O metabolismo de destanização é dividido em duas etapas: a primeira consiste no acúmulo de acetaldeído, e a segunda, na polimerização das moléculas de tanino. Caso alguma das etapas não seja corretamente concluída, existe a possibilidade dos taninos insolubilizados tornarem-se novamente solúveis, inviabilizando o consumo do fruto (Itamura e Fukushima, 1989). Esse processo é denominado de recuperação da adstringência (Edagi et al., 2009).

Vários são os fatores que afetam a eficiência do processo de destanização, entre eles, destacam-se: cultivares, estágio de maturação na colheita e temperatura durante o processo de destanização (Edagi e Kluge, 2009). Yamada et al. (2002), estudando a eficiência do método de destanização (CO₂ e vapor de álcool etílico) em 25 cultivares de caqui (13 cultivares de origem japonesa e 12 cultivares de origem chinesa), obtiveram diferenças na eficiência do agente destanizador em relação às cultivares. De acordo com os autores, esta diferença está na atividade das enzimas piruvato descarboxilase e álcool desidrogenase. As cultivares que são destanizadas mais facilmente com atmosfera anaeróbica apresentam maior atividade da piruvato descarboxilase, enquanto as cultivares que acumulam maior quantidade de

acetaldeído com a aplicação de etanol têm maior atividade da álcool desidrogenase. Em trabalho com a cultivar Giombo, a aplicação de 3,5 mL kg⁻¹ de álcool etílico, por um período de seis horas, foi suficiente para tornar os frutos aptos para o consumo após seis dias do tratamento (Edagi et al., 2009). Já em estudos com o caqui ‘Rama Forte’, a exposição dos frutos à concentração de 1,70 mL kg⁻¹ de álcool etílico, durante 6 e 12 horas, resultou na redução da adstringência e na manutenção da firmeza dos frutos por um período de oito dias (Muñoz, 2002).

O segundo fator que afeta a eficiência do processo de remoção da adstringência é o estágio de maturação dos frutos, que, segundo Taylor (1993) ocorre mais rapidamente em frutos imaturos, quando comparado com frutos em estágio de maturação mais avançado, possivelmente em função de uma conversão mais eficiente do etanol em acetaldeído nos frutos imaturos.

Por fim, a temperatura durante o processo de destanização dos frutos, além de influenciar no processo de acúmulo de acetaldeído, pode promover alterações no processo de polimerização das moléculas de tanino (Edagi e Kluge, 2009). Antonioli et al. (2002), testando o efeito de diferentes temperaturas durante o período de exposição ao vapor de álcool etílico, na remoção da adstringência e na manutenção da qualidade dos frutos de caquizeiro ‘Giombo’, observaram que a temperatura de 30 °C promoveu maior rapidez no processo de perda de adstringência, mas os frutos apresentaram menor firmeza de polpa e maior perda de matéria fresca que os frutos submetidos a 20 e 10 °C. De acordo com os autores, essa rapidez na destanização deve-se à maior velocidade de evaporação do álcool etílico, e, consequentemente, maior velocidade de acúmulo de etanol e acetaldeído na polpa dos frutos, responsáveis pela polimerização dos taninos solúveis.

Segundo Matsuo e Ito (1982)⁴ citado por Edagi e Kluge (2009), é necessário manter os frutos a uma temperatura superior à 22 °C, durante um período de 48 horas após a aplicação do tratamento de destanização, para promover o acúmulo de acetaldeído e início da polimerização. Ben-Aire e Sonego (1993) afirmam que, após a aplicação do agente destanizador, é necessário um período de 24 horas sob temperatura superior a 20 °C para promover a polimerização do tanino solúvel. Edagi et al. (2009), testando diferentes temperaturas no processo de destanização de caquis ‘Giombo’, concluíram que é necessário um período de quatro dias à temperatura ambiente para que o processo de destanização seja

⁴ Matsuo, T., Ito, S., 1982. A model experimental for deastringency of persimmon fruit with high carbon dioxide treatment: in vitro gelation of kaki-tannin by reacting with acetaldehyde. Agric. Biol. Chem. 46, 683-689.

completo. Entretanto, quando testaram o armazenamento refrigerado (1 °C) durante um período de 20 dias, logo após a aplicação de vapor de álcool etílico, observaram que o processo de destanização não foi comprometido pois os frutos já se encontravam destanizados após o armazenamento refrigerado, sem haver a necessidade da exposição adicional deles a 20 °C.

Monteiro et al. (2012) avaliaram a eficiência de três temperaturas durante a aplicação de etanol (5, 10 e 15 °C) no processo de remoção de adstringência em caquis ‘Giombo’. De acordo com os resultados obtidos, as temperaturas testadas não foram suficientes para promover a destanização dos caquis. Segundo os autores, baixas temperaturas desaceleram o metabolismo dos frutos prolongando sua vida pós-colheita, o que pode ser comprovado na maior firmeza de polpa dos frutos submetidos à remoção da adstringência a 5 °C. Por outro lado, o uso da refrigeração no processo de remoção dos taninos ocasionou um prolongamento no decréscimo nos índices de adstringência, ou seja, quanto mais baixa for a temperatura de remoção, mais demorada a polimerização dos taninos solúveis.

2.4 COMPORTAMENTO DOS CAQUIS NO PROCESSO DE DESTANIZAÇÃO

Devido à inexistência de pesquisas com frutos de caquizeiro ‘Kakimel’, não há referências de coloração, firmeza, teores de taninos solúveis, acidez titulável, pH e sólidos solúveis para esta cultivar. Assim, foram abordados o comportamento dos frutos de outras cultivares no processo de destanização.

2.4.1 Coloração

De acordo com Martins e Pereira (1989), durante o processo de destanização, ocorrem outras transformações paralelas nos frutos, sobretudo na coloração. Para o caqui, a mudança da coloração ocorre do verde para uma tonalidade amarelo-avermelhada, com predominância de carotenóides (Murayama, 1973).

Em experimento realizado por Shimizu et al. (2002) em caquis ‘Rama Forte’ foi

observado uma aceleração no processo de mudança de coloração nos frutos tratados com 7 mL de álcool etílico.kg⁻¹ quando comparada aos outros tratamentos (1,75 e 3,5 mL.kg⁻¹). Os frutos alcançaram médias de coloração próximas ao máximo, que descreve frutos totalmente avermelhados. Muñoz (2002) testando diferentes tratamentos no processo de destanização de caquis ‘Rama Forte’, observou que frutos expostos ao etileno, tanto a casca quanto a polpa apresentaram uma aparência translúcida, indicando que houve uma degradação dos pigmentos carotenóides após o amadurecimento, e que esta aparência não foi observada nos frutos expostos ao CO₂ e álcool etílico.

Terra (2010) avaliou o efeito da destanização com álcool etílico e do armazenamento refrigerado em caquis ‘Giombo’. De acordo com o autor, os frutos apresentaram mudança de coloração da casca e da polpa a partir do 13º dia após a retirada dos frutos do armazenamento refrigerado.

2.4.2 Firmeza

Os caquis possuem uma vida de prateleira de 4 a 8 dias devido à rápida redução da firmeza após a remoção da adstringência, pois os agentes destanizadores também induzem os genes correspondentes a enzimas de degradação da parede celular (Yakushiji & Nakatsuka, 2007), inviabilizando precocemente a comercialização dos frutos (Edagi et al., 2009; Gardin et al., 2012).

Segundo Mitcham et al. (1998), frutos *in natura* considerados bons para o consumo devem apresentar valores de firmeza acima de 20 N. Entretanto, cultivares que são consumidas macias, como a ‘Rama Forte’, a redução da firmeza não seria tão prejudicial para a comercialização (Shimizu et al., 2002).

De acordo com Antonioli et al. (2002), a necessidade da obtenção de frutos destanizados num curto período de tempo, associada à manutenção da firmeza da polpa durante o período pós-colheita, tem conduzido à procura por agentes eficientes e práticos, capazes de promoverem a remoção da adstringência e a manutenção das qualidades sensoriais desejáveis dos frutos. Entre esses agentes, o emprego de altas concentrações de CO₂ favorece o processo de destanização sem alterar a firmeza dos frutos, entretanto, o uso desta técnica exige infra-estrutura complexa, dificultando seu emprego pelos fruticultores (Blum et al.,

2008). Em pesquisas realizadas com álcool etílico como agente destanizador, Antonioli et al. (2000) constataram que a aplicação de $3,85 \text{ L.m}^{-3}$ câmara em caquis ‘Giombo’, por um período de exposição de 24 horas, foi eficiente na destanização dos frutos, e a firmeza da polpa se manteve aceitável durante o período de oito dias após o tratamento. Entretanto, Edagi et al. (2009) observaram a perda de firmeza dos frutos inviabilizando a avaliação em um período de seis dias, quando estudaram o efeito de subdosagens de álcool etílico ($1,75$ e $3,5 \text{ L m}^{-3}$ câmara) em diferentes períodos de exposição (12 e 24 horas) em caquis ‘Giombo’. De acordo com os autores, a firmeza inicial dos frutos, que era de 35 N passou a ser inferior a 20 N após seis dias de armazenamento a 20°C .

2.4.6 Taninos Solúveis

Segundo Kato (1984) e Vidrih et al. (1994) há uma alta correlação entre o grau de adstringência e a concentração de taninos, sendo que os frutos contendo aproximadamente 0,25% de tanino mostraram-se ligeiramente adstringentes, enquanto aqueles contendo menos de 0,1% são, praticamente, sem adstringência.

Yin et al. (2012) estudaram o efeito da aplicação de etileno na destanização de caquis ‘Mopan’. De acordo com os resultados obtidos, a concentração de taninos solúveis reduziu de 1,45% no período da colheita para 0,39% após a aplicação do tratamento. Frutos da cultivar ‘Rojo Brillante’ tratados com 95% de CO_2 durante 24 horas e armazenados a 15°C apresentaram valores de taninos solúveis próximos à 0,02% (Salvador et al., 2008).

Antonioli et al. (2000) observaram uma diminuição no teor de taninos solúveis nos caquis ‘Giombo’ durante o período de dez dias subsequentes à exposição ao vapor de álcool etílico, com teores próximos a 0,1% a partir do quarto dia após o tratamento. Já os caquis ‘Okira’ submetidos à imersão em solução de álcool a 50%, apresentaram teores de taninos solúveis próximos a 0,1% no sexto dia após o tratamento (Biasi e Gerhardt, 1992).

2.4.3 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Os valores do pH variam de acordo com a cultivar e com o tipo de tratamento utilizado para a destanização dos frutos. Em relação a cultivar, caquis ‘Fuyu’ apresentaram valores de pH de 5,52 a 5,58 (Altuntas et al., 2011), próximos aos valores encontrados por Celik e Ercisli (2008) em caquis ‘Hachiya’, que apresentaram média de 5,40. Biasi e Gerhardt (1992) e Antonioli et al. (2000) trabalharam com os cultivares ‘Okira’ e ‘Giombo’, respectivamente, e observaram um decréscimo nos valores de pH dos frutos ao longo do armazenamento. Este decréscimo pode ser devido às transformações físicas e químicas do fruto (Moura et al., 1997), como o aumento de ácido poligalacturônico pela hidrólise da pectina e produção de compostos ácidos intermediários durante o ciclo de Krebs (Blum et al., 2008).

Em caquis ‘Mikado’ destanizados com álcool etílico Shimizu et al. (2002) observaram mudanças significativas de acordo com o tipo de tratamento, sendo que os frutos que foram submetidos à dose $7,0 \text{ mL.kg}^{-1}$ de fruto apresentaram decréscimo nos valores de pH em relação aos frutos submetidos às doses $1,75$ e $3,5 \text{ mL.kg}^{-1}$ de fruto. Já para a cultivar Rama Forte, não houve diferença significativa no pH dos frutos, sendo que os valores oscilaram em $5,14$ e $6,13$ (Shimizu et al., 2002).

De acordo com Laless et al. (1996) logo após o tratamento de destanização pode haver uma elevação no pH devido à insolubilização dos taninos, que são ácidos orgânicos. Esta elevação foi observada por Terra (2010) em caquis ‘Giombo’ submetidos à destanização com etanol e 1-MCP.

2.4.4 Sólidos Solúveis (SS)

Os sólidos solúveis (SS) são constituídos de carboidratos solúveis, ácidos orgânicos e algumas substâncias pécicas solúveis provenientes da parede celular, embora dados contraditórios sobre os respectivos teores na composição dos caquis têm sido relatados por diferentes autores (Zheng e Sugiura, 1990; Ittah, 1993; Del Bubba et al., 2009). Tal variabilidade é atribuída às diferenças genéticas entre as cultivares estudadas e também à outros fatores, como o estágio de maturação e o método de remoção da adstringência (Del

Bubba et al., 2009; Altuntas et al., 2011).

Estudando o efeito de diferentes concentrações de álcool etílico no processo de destanização dos caquis ‘Mikado’ e ‘Rama Forte’, Shimizu et al. (2002) encontraram médias semelhantes no teor de sólidos solúveis durante todo o período de avaliação, denotando que nenhum dos tratamentos alterou o comportamento dos frutos com relação a esta variável. No entanto, Blum et al. (2008) constataram a influência do método de remoção da adstringência na concentração de sólidos solúveis dos caquis ‘Giombo’ no decorrer do período de armazenamento. Segundo os autores, houve um efeito mais acentuado na diminuição inicial dos teores de sólidos solúveis em frutos submetidos aos tratamentos de destanização, sugerindo que esses tratamentos possam auxiliar na degradação dos sólidos solúveis pelo estímulo à atividade respiratória. Do mesmo modo, Del Bubba et al. (2009) encontraram valores próximos a 14 °Brix em caquis ‘Rojo Brillante’ e ‘Kaki Tipo’ tratados com etileno e CO₂, inferiores aos encontrados antes do processo de remoção da adstringência, que eram próximos a 16 °Brix. Monteiro et al. (2012) também observaram redução nos teores de sólidos solúveis ao longo do armazenamento de caquis ‘Giombo’ tratados com álcool etílico.

De acordo com Ittah (1993), o teor de sólidos solúveis em caquis diminui após os tratamentos para a remoção da adstringência, sem alteração do sabor. O mesmo autor afirma que o tanino solúvel interage com os açúcares, causando assim a diminuição dos sólidos solúveis. Segundo Senter et al. (1991), esta diminuição é devido à redução no teor de tanino solúvel, o qual faz parte dos sólidos solúveis. Já Antonioli et al. (2002) não encontraram diferenças significativas nos teores de sólidos solúveis em caquis ‘Giombo’ destanizados com álcool etílico ao longo do período de armazenamento, sendo que os valores situaram-se entre 17,8 e 18,3 °Brix. De acordo com os autores, a perda de massa fresca verificada nos frutos, que normalmente faz com que os teores de sólidos solúveis se eleve, contrabalanceou as perdas dos carboidratos utilizados no processo respiratório, havendo portanto, pouca variação nos teores de sólidos solúveis.

2.4.5 Acidez Titulável (AT)

Os caquis se caracterizam por apresentarem baixa acidez, sendo que o ácido málico é o ácido orgânico predominante (Antonioli et al., 2000). De acordo com Chitarra e Chitarra

(2005), a concentração de ácidos orgânicos tende a diminuir com a maturação, em decorrência do processo respiratório ou de sua conversão em açúcares, entretanto, em alguns casos são relatados aumento da acidez devido às transformações físicas e químicas no fruto, como o aumento de ácido poligalacturônico pela hidrólise da pectina e a produção de compostos ácidos intermediários durante o ciclo de Krebs (Moura et al., 1997).

De acordo com Daood et al. (1992) e Antonioli et al. (2000), a acidez dos caquis diminui durante o amadurecimento, devido ao maior metabolismo dos frutos, que utilizaram maior quantidade de ácidos como substrato na respiração. Já Senter et al. (1991) afirmam que a acidez não varia significativamente durante o amadurecimento, corroborando com os resultados encontrados por Shimizu et al. (2002) em estudo que avaliou a influência de diferentes concentrações de álcool etílico na destanização de caquis. Os autores encontraram valores entre 0,09 e 0,14% para a cultivar Mikado e 0,09 e 0,25% de ácido málico para a cultivar Rama Forte. Por sua vez, Biasi e Gerhardt (1992) observaram um aumento na acidez titulável até o quarto dia após os tratamentos para destanizar os frutos, seguido de uma redução que, praticamente, fez a acidez retornar aos valores do momento da colheita. Blum et al. (2008) observaram um aumento nos teores de ácido málico ao longo do armazenamento de caquis ‘Giombo’ destanizados com álcool etílico. Como visto, ainda não se tem claro o comportamento da acidez durante o amadurecimento ou após o processo de destanização dos caquis.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Os frutos de caquizeiro ‘Kakimel’ avaliados foram adquiridos no mês de abril de um pomar comercial localizado no município de Campina Grande do Sul – PR, 25°18'21" de latitude Sul e 49°03'18" de longitude Oeste, a uma altitude de 918 metros, inserido na Região Metropolitana de Curitiba – PR. Foram avaliados frutos produzidos nas safras de 2012 e 2013. Os frutos foram colhidos manualmente de acordo com a coloração da casca (amarelo-alaranjada), segundo as Normas de Classificação, Padronização e Identificação de Caqui (CEAGESP, 2000).

Após a colheita, os frutos foram submetidos à uma rigorosa seleção, visando à padronização quanto ao tamanho (7 a 11 cm), formato (globoso), e ausência de danos mecânicos (CEAGESP, 2000).

Os frutos foram acondicionados com o cálice voltado para baixo, em câmaras do tipo B.O.D., contendo 3,85 L m⁻³ álcool etílico hidratado 92,8° INMP, baseado na pesquisa de Antonioli et al. (2000), onde foram submetidos ao processo de destanização mediante exposição ao vapor de álcool etílico durante 12, 24, 36 e 48 horas a 22°C e 95% de umidade relativa. Após os períodos de exposição ao vapor de álcool etílico, 50% dos frutos foram retirados das câmaras B.O.D. e submetidos a um choque de frio (6 °C) por um período de 2 horas, sendo colocados novamente nas câmaras B.O.D. e mantidos a uma temperatura de 22 °C e 95% de umidade relativa até o final do experimento. Os outros 50% foram mantidos nas câmaras B.O.D a uma temperatura de 22 °C e 95% de umidade relativa durante todo o período após a exposição ao vapor de álcool etílico. As avaliações foram realizadas antes dos tratamentos (caracterização dos frutos), e após os tratamentos (3, 5, 7, 9 e 11 dias de armazenamento), adaptado de Gardin et al. (2012) (Figura 1).

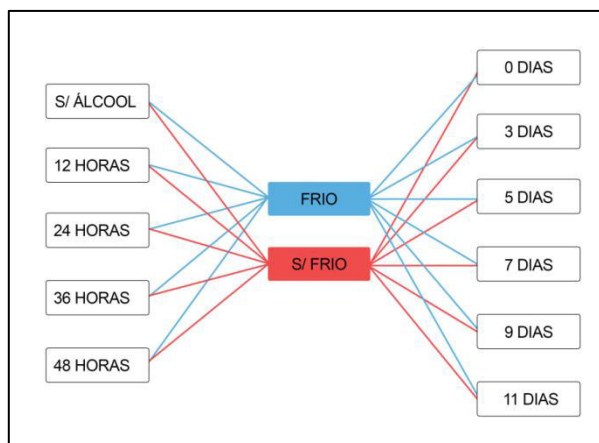


Figura 1 – Esquema da formação dos tratamentos e os respectivos períodos após a colheita em que ocorreram as análises físicas e químicas.

3.1 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

3.1.1 Não-destrutivas

Para a análise da massa fresca e coloração da casca, quatro frutos de cada tratamento foram marcados e avaliados durante todo o período da pesquisa. A massa fresca foi obtida com o auxílio de uma balança analítica, sendo o resultado expresso em gramas (g). A determinação da coloração da casca dos frutos foi feita pela leitura direta de reflectância empregando-se a escala CIELAB. Foram feitas duas leituras em lados opostos na região equatorial dos frutos. Para a análise, foi calculado o Índice de Cor (IC), determinado através da seguinte fórmula: $IC = (1000 \cdot a) / (L \cdot b)$. Os valores de IC variam de -20 a +20. Quanto maior o valor do índice de cor, mais próximo do vermelho é a cor dos frutos e quanto menor o valor do índice de cor, mais próximo do verde é a cor dos frutos (Mazzuz, 1996).

3.1.2 Destrutivas

Foram analisadas as seguintes variáveis: coloração da polpa; teor de taninos solúveis; firmeza do fruto; teor de sólidos solúveis (SS); acidez titulável (AT) e potencial hidrogeniônico (pH).

A coloração da polpa dos frutos foi obtida pela leitura direta de reflectância empregando-se a escala CIELAB. Para a análise, foi calculado o Índice de Cor (IC) (Mazzuz, 1996).

O teor de taninos solúveis foi determinado espectrofotometricamente, utilizando-se o reagente de Follin-Ciocalteu, de acordo com a metodologia utilizada por Taira (1996). Foram avaliados 4 frutos de cada tratamento em cada período de avaliação, totalizando 240 frutos tanto para o ano de 2012 quanto para o ano de 2013.

A firmeza do fruto foi medida com texturômetro digital, utilizando-se ponteira de 8 mm, profundidade de penetração de 7 mm e velocidade de penetração de 0,5 mm/s, efetuando-se a leitura na região equatorial dos frutos. Foram avaliados 4 frutos de cada tratamento em cada período de avaliação, totalizando 240 frutos tanto para o ano de 2012 quanto para o ano de 2013.

As amostras necessárias para a realização das demais variáveis (SS; AT e pH) foram obtidas por centrifugação dos frutos. Foram avaliados 4 frutos de cada tratamento em cada período de avaliação, totalizando 240 frutos tanto para o ano de 2012 quanto para o ano de 2013.

A determinação dos SS foi realizada com o auxílio de um refratômetro portátil, com correção de temperatura para 20 °C. A leitura foi feita com a colocação de uma gota de suco de caqui sobre o prisma do aparelho. Os resultados foram expressos em graus Brix (°Brix). As análises de AT foram realizadas por titulometria de neutralização, e os resultados foram expressos em porcentagem (%) de ácido málico. O pH foi determinado através da leitura direta em um pHmetro digital (IAL, 2008)

3.2 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A análise dos dados fez-se em função do tipo de determinação das variáveis resposta: destrutiva ou não-destrutiva. As variáveis determinadas de forma destrutiva (cor da polpa, taninos solúveis, firmeza, sólidos solúveis, acidez titulável e potencial hidrogeniônico) foram analisadas de acordo com o modelo fatorial triplo (5 períodos de exposição ao vapor de álcool etílico x 2 níveis de exposição ao choque de frio x 6 níveis de período de armazenamento). Após ajuste do modelo, foi feita análise gráfica dos resíduos para verificar a adequação dos pressupostos de homogeneidade de variâncias e normalidade. Quando observado fuga dessas pressuposições, aplicou-se mudança de escala dos dados baseadas na transformação de Box & Cox (1964) até haver uma satisfatória adequação dos pressupostos.

A análise sobre o conteúdo de tanino, embora seja destrutiva, foi feita por meio de modelos de regressão não linear. Uma vez que o conteúdo de tanino decresce com o tempo e considerando análise gráfica preliminar, considerou-se, baseado em Zeviani (2013), o modelo:

$$f(t) = tnp + tp * 2^{-t/tmv},$$

em que $f(t)$ é uma função do tempo t (dias), tnp é a assintota inferior e representa o conteúdo de tanino não polimerizado (%), tp é o conteúdo de tanino polimerizado (%) e tmv é o tempo de meia vida (dias), ou seja, tempo necessário para que metade do conteúdo de tanino polimerizável se torne polimerizado (Figura 2). Além de considerar o modelo não-linear para descrever o conteúdo médio de tanino em função do tempo, foi necessário considerar um modelo para a variância uma vez que esta mostrou-se não homogênea. Foi considerado o modelo exponencial para a variância como função da média (Pinheiro e Bates, 2000).

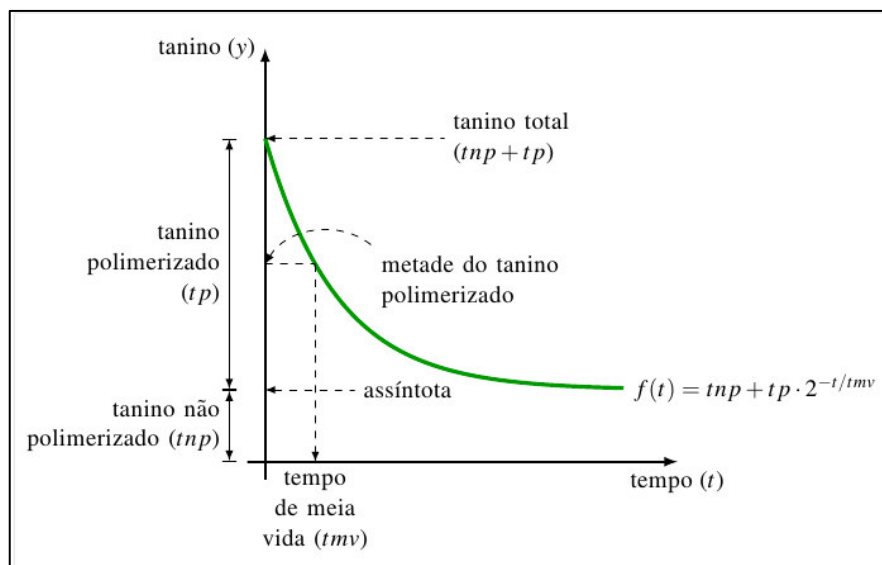


Figura 2 – Modelo não-linear utilizado para descrever o conteúdo médio de tanino solúvel em função do tempo.

Para análise das variáveis não-destrutivas (massa e índice de cor da casca), foram considerados modelos lineares de efeito aleatório com termos polinomiais, de até no máximo grau 2, para o efeito do período de armazenamento. A partir da análise descritiva com gráficos de perfil, o efeito da unidade experimental (fruto) foi acomodado como termo de efeito aleatório associado ao intercepto. Quando não verificado adequação dos pressupostos, foram aplicadas transformações.

Devido haver três fatores e muitos níveis, para facilidade de exposição, os resultados foram apresentados de forma gráfica com o uso de intervalos ou bandas de confiança para os valores estimados (Faraway e Jiayang Sun, 1995; Knafl et al., 2007).

Todas as análises e gráficos foram feitos usando o aplicativo R para computação estatística, versão 3.0.2 (R Core Team, 2013). Considerou-se nível nominal de significância de 5% e de confiança de 95%.

4 RESULTADOS

As caracterizações físicas e químicas dos caquis ‘Kakimel’ recém-colhidos das safras de 2012 e 2013 encontra-se na Tabela 1. Os dados apresentados correspondem a média dos frutos, com seus respectivos desvios padrão.

Tabela 1 – Caracterizações físicas e químicas dos caquis ‘Kakimel’ recém-colhidos nas safras de 2012 e 2013. Taninos solúveis (TS), em %, massa fresca (MF), em gramas; sólidos solúveis (SS), em °Brix; acidez titulável (AT) em % de ácido málico; potencial hidrogeniônico (pH); firmeza, em Newtons (N) e índice de cor (IC) da casca e da polpa.

Parâmetros	2012							
	TS	MF	SS	AT	pH	Firmeza	IC Casca	IC Polpa
Média	1,33	161	17,61	0,15	5,54	35,69	6,85	5,21
Desvio Padrão	0,02	43,9	1,30	0,02	0,01	7,10	2,79	1,43
Parâmetros	2013							
	TS	MF	SS	AT	pH	Firmeza	IC Casca	IC Polpa
Média	1,44	156	16,48	0,13	5,50	44,08	1,81	3,64
Desvio Padrão	0,32	21,78	0,92	0,03	0,06	6,75	1,16	1,44

A diferença no índice de cor da casca entre as safras de 2012 e 2013 pode ser atribuída às variações meteorológicas entre as safras, conforme podem ser observadas na Figura 3.

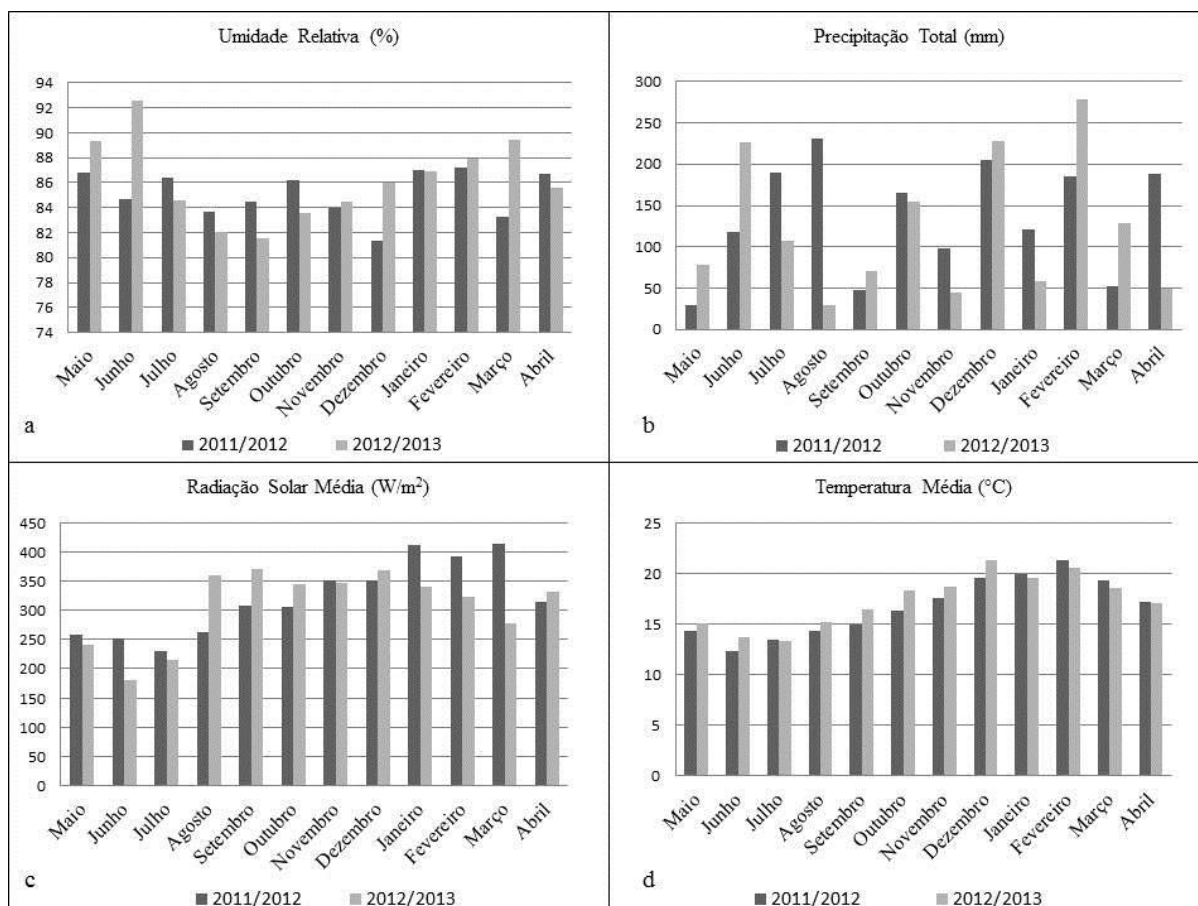


Figura 3 – (a) Umidade relativa (%), (b) precipitação total (mm), (c) radiação solar média (W m⁻²) e (d) temperatura média (°C) da estação meteorológica de Pinhais - PR. Fonte: SIMEPAR - Sistema Meteorológico do Paraná.

O choque de frio não teve efeito sobre os teores de taninos solúveis dos caquis ‘Kakimel’ tratados com vapor de álcool etílico (Figura 4), pois todas as curvas da figura possuem bandas que se sobrepõem (Zeviani, 2013), evidenciando não haver diferença entre os frutos tratados com e sem choque de frio nos diferentes períodos de exposição ao vapor de álcool etílico ao longo do período de armazenamento.

Os frutos tratados com vapor de álcool etílico, nos diferentes períodos de exposição, apresentaram uma diminuição acentuada nos teores de taninos solúveis logo nos primeiros dias de armazenamento, tanto para os frutos correspondentes à safra de 2012 quanto para os frutos correspondentes à safra de 2013 (Figura 4). Os frutos expostos ao período de 12 horas no vapor de álcool etílico apresentaram teores de taninos solúveis equivalentes a 1,0%, próximos aos teores dos frutos do tratamento controle, logo após o período de exposição. No

terceiro dia após a colheita, houve uma redução acentuada nos teores de taninos solúveis, tornando-se levemente adstringentes, até estarem aptos para o consumo no quinto dia após a colheita, apresentando teores de taninos solúveis abaixo de 0,1%.

Já os frutos expostos por 24 e 36 horas ao vapor de álcool etílico apresentaram diminuição nos teores de taninos solúveis, tornando-se levemente adstringentes logo após os períodos de exposição ao vapor de álcool etílico, e tornaram-se aptos para o consumo no terceiro dia após a colheita, com teores de taninos solúveis abaixo de 0,1%. Os frutos que foram expostos durante 48 horas ao vapor de álcool etílico apresentaram o mesmo comportamento, entretanto, apresentaram menores teores de taninos solúveis quando comparados com os frutos expostos por 24 e 36 horas ao vapor de álcool etílico.

Em relação aos frutos do tratamento controle, ou seja, aqueles que não foram expostos ao vapor de álcool etílico, na safra de 2012 apresentaram altos teores de taninos solúveis ao longo de todo o período de armazenamento, já em 2013 apresentaram altos teores de taninos solúveis até o quinto dia após a colheita, com diminuição acentuada dos teores após esse período, tornando-se aptos para o consumo a partir do sétimo dia após a colheita (Figura 4).

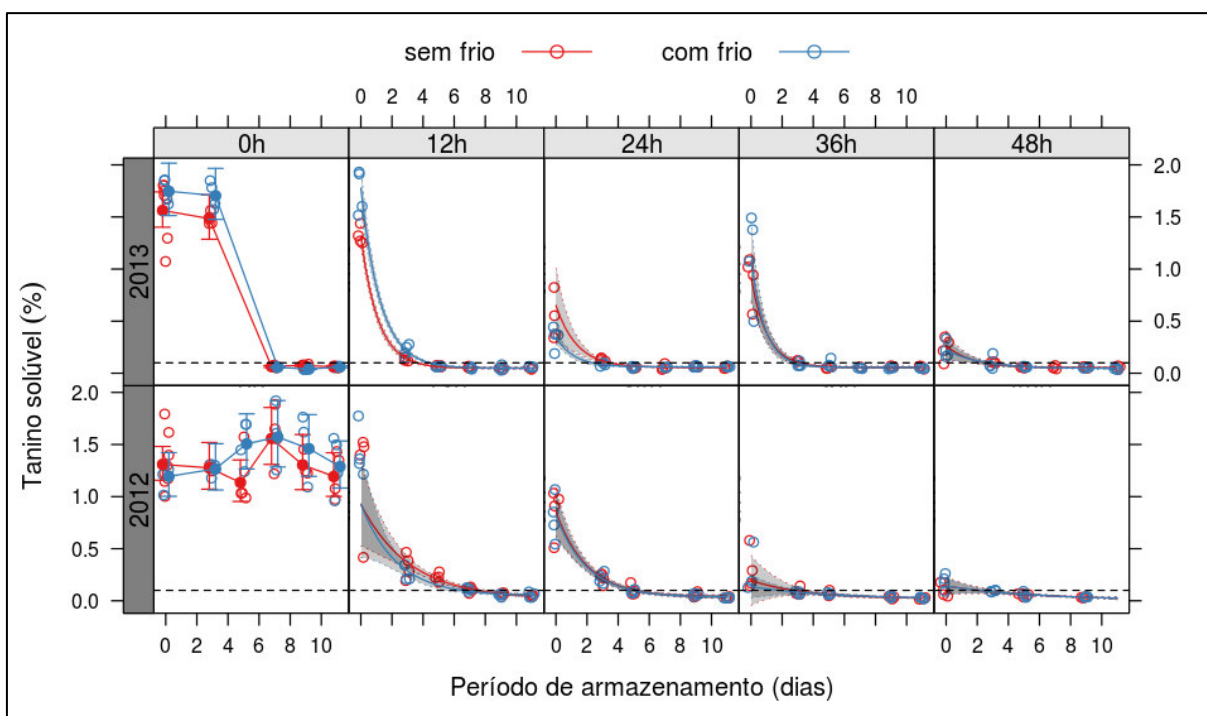


Figura 4 – Efeito dos tratamentos de frio sobre o teor de taninos solúveis (%) dos caquis 'Kakimel' ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. Figuras abertas representam os valores absolutos, figuras fechadas representam os valores estimados, linhas tracejadas horizontais indicam o valor 0,1% de taninos solúveis.

Em relação à massa fresca dos frutos, não houve diferença entre os frutos submetidos ao choque de frio em relação aos frutos que não sofreram choque de frio (Figura 5). No

momento da caracterização dos frutos, a massa média foi de 161 g em 2012 e 156 g na safra de 2013. Ao longo do período de armazenamento, observou-se um declínio na massa dos frutos (Figura 5).

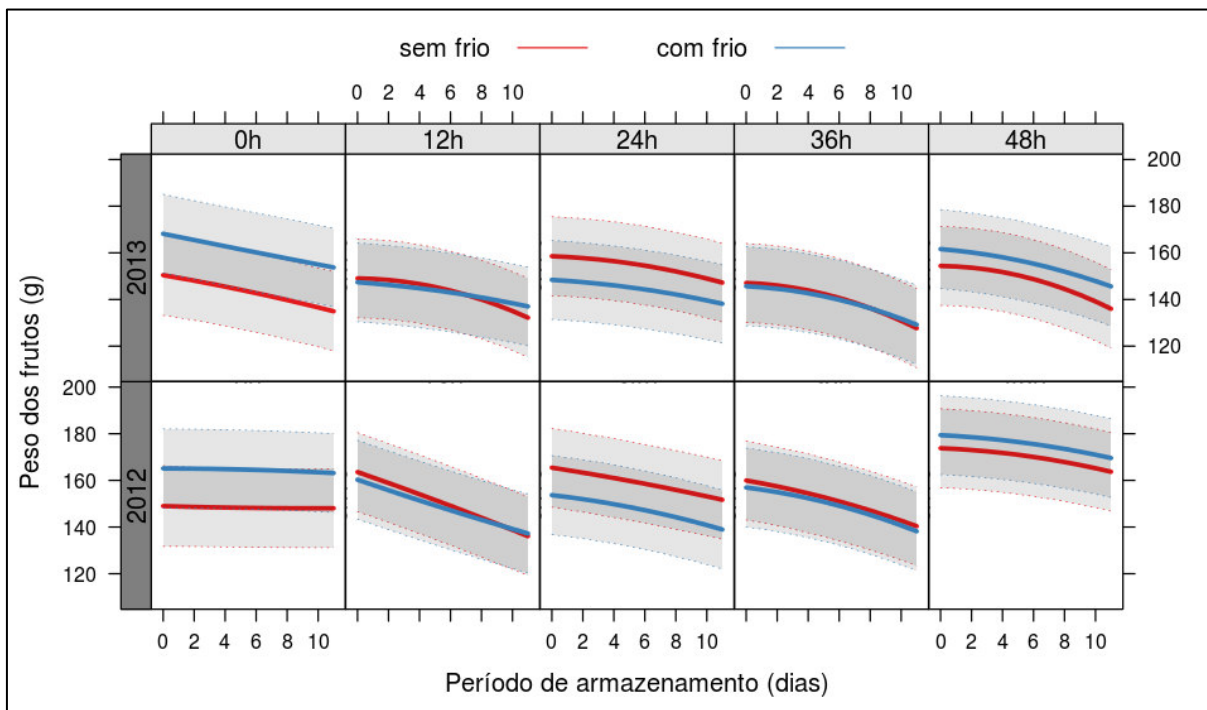


Figura 5 – Efeito dos tratamentos de frio sobre a massa fresca (g) dos caquis 'Kakimel' ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. Bandas de confiança de 95%.

Apesar da análise de variância ter constatado interações significativas entre os períodos de exposição ao vapor de álcool etílico, o choque de frio e os períodos de armazenamento nas variáveis pH e firmeza para a safra de 2012 (Tabela 2) e nos teores de sólidos solúveis, acidez titulável, pH e índice de cor da polpa para a safra de 2013 (Tabela 3), investigando-se o desdobramento das interações, não se verificou nenhum padrão consistente.

Tabela 2 – Resumo do quadro de análise de variância dos efeitos dos diferentes períodos de exposição ao vapor de álcool etílico (AE), choque de frio (F) e dos períodos de armazenamento (AR) das variáveis sólidos solúveis (SS), acidez titulável (AT), potencial hidrogeniônico (pH), firmeza e índice de cor (IC) da polpa de caquis ‘Kakimel’ para a safra de 2012.

Fontes de Variação	GL	QM				
		SS	AT	pH	Firmeza	IC Polpa
AE	4	24,6779**	0,2069**	0,1026**	282,8450*	0,0381*
F	1	2,29880 ^{ns}	0,00010 ^{ns}	0,0633**	170,16330 ^{ns}	0,00680 ^{ns}
AR	5	14,4985**	0,0664**	0,4652**	1634,6641**	0,2098**
AE x F	4	3,5776*	0,0027**	0,0201*	427,6792**	0,01590 ^{ns}
AE x AR	20	5,2476**	0,0091**	0,2370**	65,98910 ^{ns}	0,01810 ^{ns}
F x AR	5	4,0400*	0,00100 ^{ns}	0,0422**	196,6355*	0,00800 ^{ns}
AE x F x AR	20	2,38060 ^{ns}	0,00110 ^{ns}	0,0349**	155,2168*	0,01440 ^{ns}
Resíduo	-	(180) 1,4763	(182) 0,0007	(183) 0,0083	(178) 86,2020	(182) 0,0123

^{ns} Não Significativo; ** e * Significativo a 1% e 5% de probabilidade, respectivamente.

Tabela 3 – Resumo do quadro de análise de variância dos efeitos dos diferentes períodos de exposição ao vapor de álcool etílico (AE), choque de frio (F) e dos períodos de armazenamento (AR) das variáveis sólidos solúveis (SS), acidez titulável (AT), potencial hidrogeniônico (pH), firmeza e índice de cor (IC) da polpa de caquis ‘Kakimel’ para a safra de 2013.

Fontes de Variação	GL	QM				
		SS	AT	pH	Firmeza	IC Polpa
AE	4	14,8928**	0,0575**	0,1585**	1533,4826**	0,0992**
F	1	1,77030 ^{ns}	0,0077**	0,02320 ^{ns}	9,50260 ^{ns}	0,00580 ^{ns}
AR	5	12,6964**	0,1561**	0,6059**	1860,4438**	1,4996**
AE x F	4	9,6686**	0,0036*	0,0445**	103,4263*	0,0772**
AE x AR	20	3,7336**	0,0140**	0,0632**	470,8279**	0,0585**
F x AR	5	1,16840 ^{ns}	0,00180 ^{ns}	0,01020 ^{ns}	75,42000 ^{ns}	0,01390 ^{ns}
AE x F x AR	20	2,7261**	0,0027**	0,0214**	52,23160 ^{ns}	0,0384**
Resíduo	-	(178) 0,8942	(182) 0,0011	(182) 0,0063	(114) 39,5200	(182) 0,0186

^{ns} Não Significativo; ** e * Significativo a 1% e 5% de probabilidade, respectivamente.

Em relação aos teores de sólidos solúveis (SS), de maneira geral não houve diferença entre os tratamentos ao longo do período de armazenamento, sendo que os valores oscilaram entre 16 e 18° Brix (Figura 6).

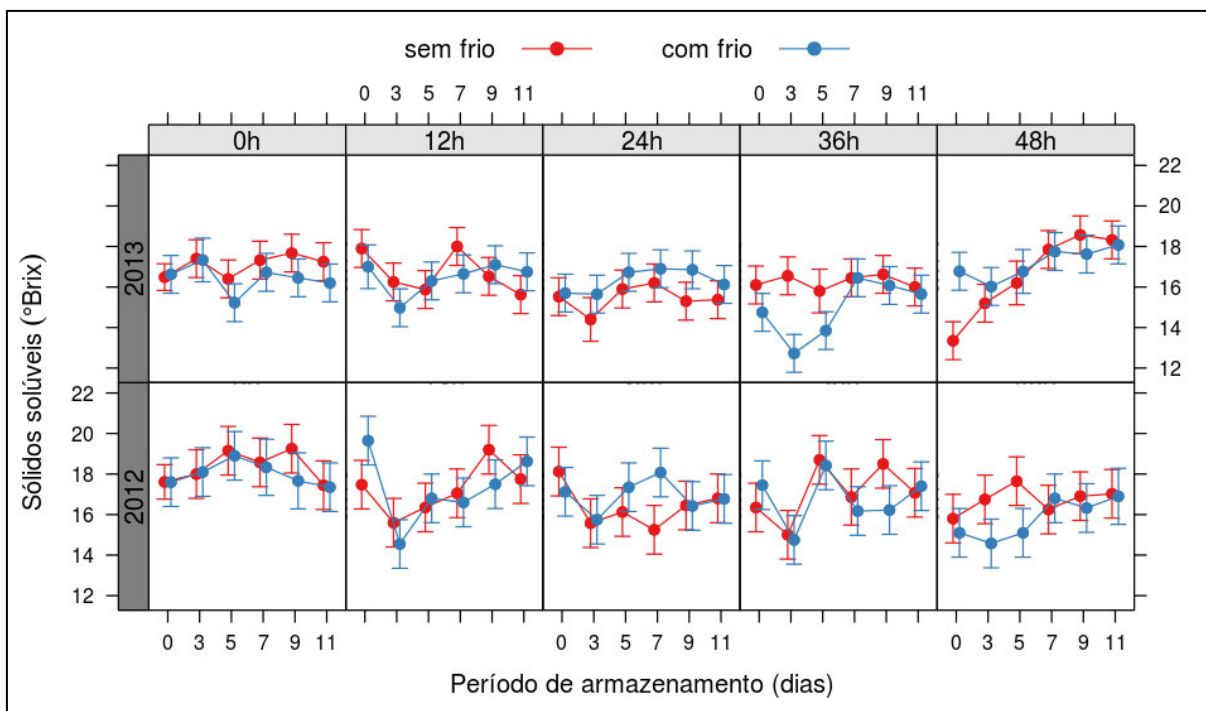


Figura 6 – Efeito dos tratamentos de frio sobre o teor de sólidos solúveis (°Brix) dos caquis 'Kakimel' ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. Barras verticais representam os intervalos de confiança de 95% para as médias.

Na colheita dos frutos, o teor médio de ácido málico era de 0,15% em 2012 e 0,13% em 2013. Logo após os frutos serem expostos aos vapores de álcool etílico, observou-se que os frutos expostos a 12 horas apresentaram valores muito próximos de acidez titulável em relação aos frutos do tratamento controle. No entanto, os frutos que ficaram expostos durante 24; 36 e 48 horas apresentaram um decréscimo nos teores de acidez titulável após os períodos de exposição, sendo que este decréscimo foi se acentuando à medida que se aumentou o período de exposição dos frutos ao vapor de álcool etílico. No decorrer do período de armazenamento, observou-se decréscimo nos valores de acidez titulável para todos os tratamentos, inclusive o tratamento controle. Aos 11 dias após a colheita, esses teores se encontraram entre 0,05 e 0,02% de ácido málico, para ambas as safras (Figura 7).

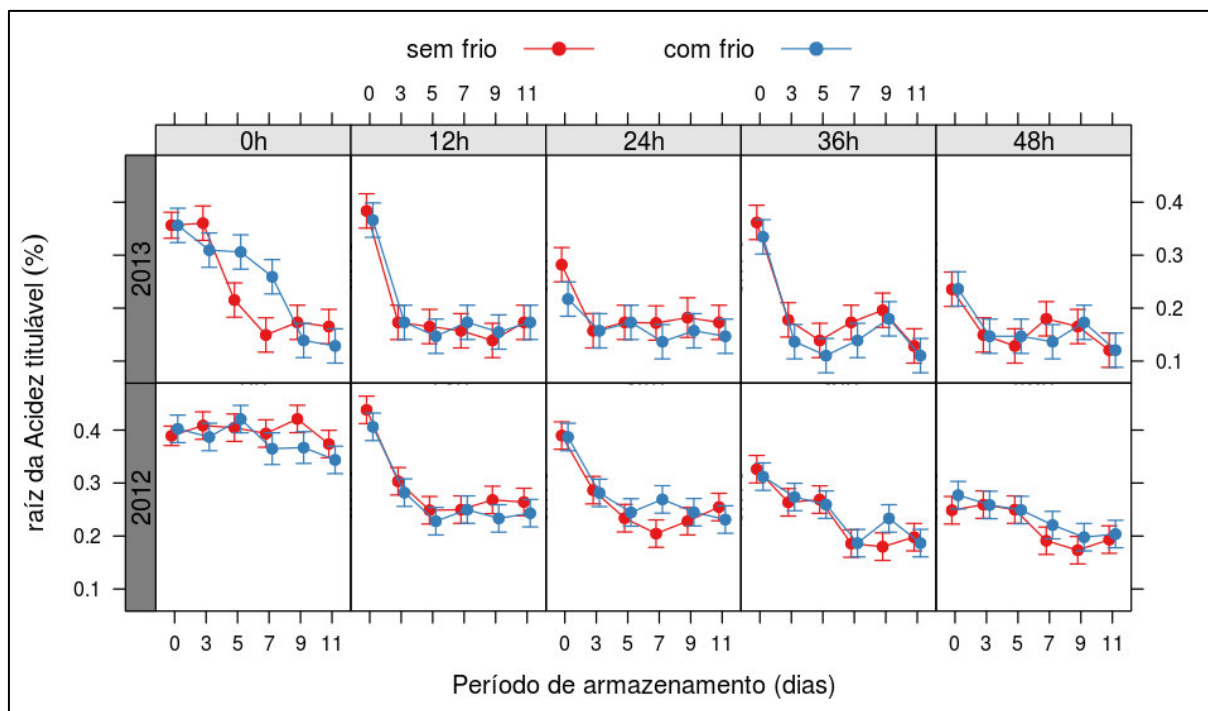


Figura 7 – Efeito dos tratamentos de frio sobre a acidez titulável (%) dos caquis 'Kakimel' ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. Barras verticais representam os intervalos de confiança de 95% para as médias.

Observou-se uma elevação no pH para todos os tratamentos ao longo do período de armazenamento. Na safra de 2013, os frutos expostos ao vapor de álcool etílico por 12 horas tiveram uma elevação mais acentuada nos valores de pH quando comparados com os demais tratamentos (Figura 8).

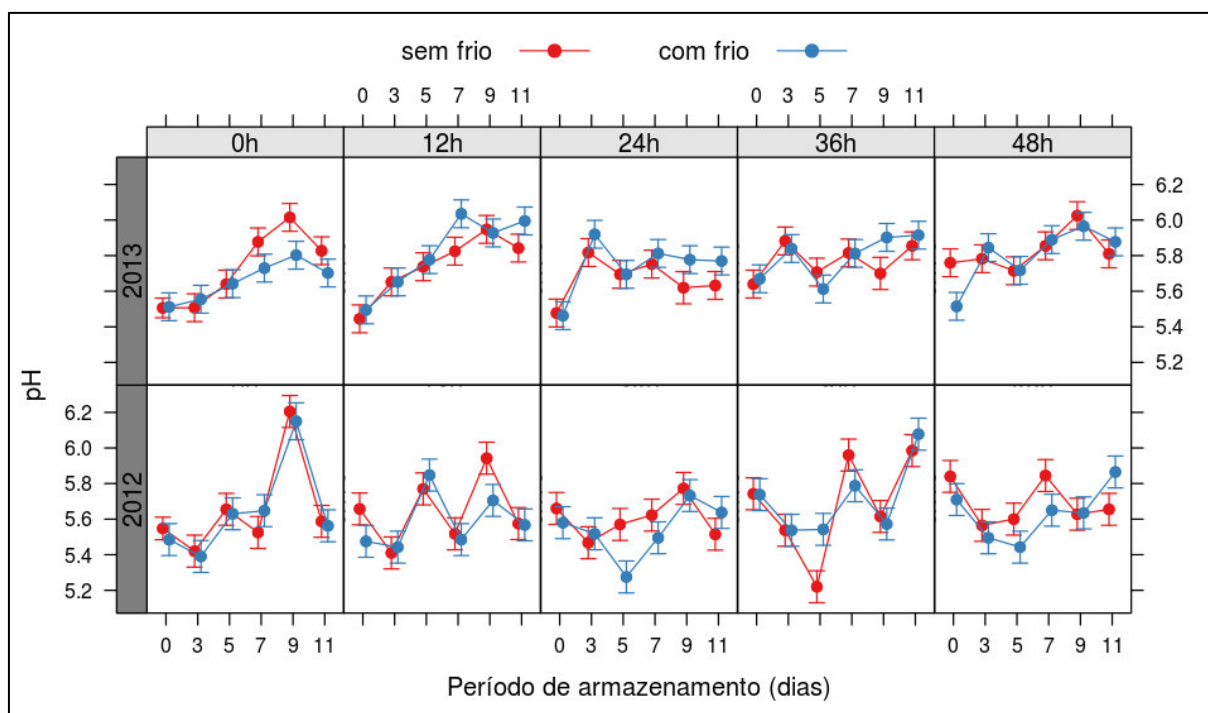


Figura 8 – Efeito dos tratamentos de frio sobre o pH dos caquis 'Kakimel' ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. As barras verticais representam os intervalos de confiança de 95% para as médias.

Logo após a colheita, os caquis apresentavam firmeza próxima a 40 N em ambas as safras. Durante o armazenamento, os frutos apresentaram perderam firmeza, sendo identificada algumas variações de acordo com o tratamento recebido (Figura 9). O tratamento controle apresentou comportamento semelhante em ambas as safras, com redução de firmeza até o nono dia e posterior aumento no décimo primeiro dia pós-colheita. Na safra de 2012 os valores de firmeza no nono dia estavam próximos a 15 N, com posterior aumento no décimo primeiro dia pós-colheita, chegando a valores próximos a 20 N. Já em 2013, os valores de firmeza no nono dia estavam próximos a 7 N, e posterior elevação no décimo primeiro dia pós-colheita, chegando a valores próximos a 30 N.

Na safra de 2012, os frutos que foram expostos ao vapor de álcool etílico nos diferentes períodos de exposição apresentaram comportamento semelhante, com declínio dos valores de firmeza ao longo do período de armazenamento, chegando a valores próximos a 20 N. Os frutos que ficaram expostos a 12 horas ao vapor de álcool etílico apresentaram comportamento semelhante em ambas as safras, com declínio dos valores de firmeza ao longo do período de armazenamento.

Na safra de 2013, os frutos tratados com 12 horas de exposição ao vapor de álcool etílico apresentaram redução na firmeza ao longo do armazenamento. No terceiro dia pós-colheita a firmeza encontrava-se próxima a 20 N, com acentuada queda no sétimo dia,

mantendo valores próximos a 2 N até o décimo primeiro dia. Já os frutos tratados com 24; 36 e 48 horas de exposição ao vapor de álcool etílico apresentaram maior perda de firmeza, sendo que, no terceiro dia pós-colheita, a firmeza encontrava-se próxima a 5 N, chegando a 2 N no décimo primeiro dia.

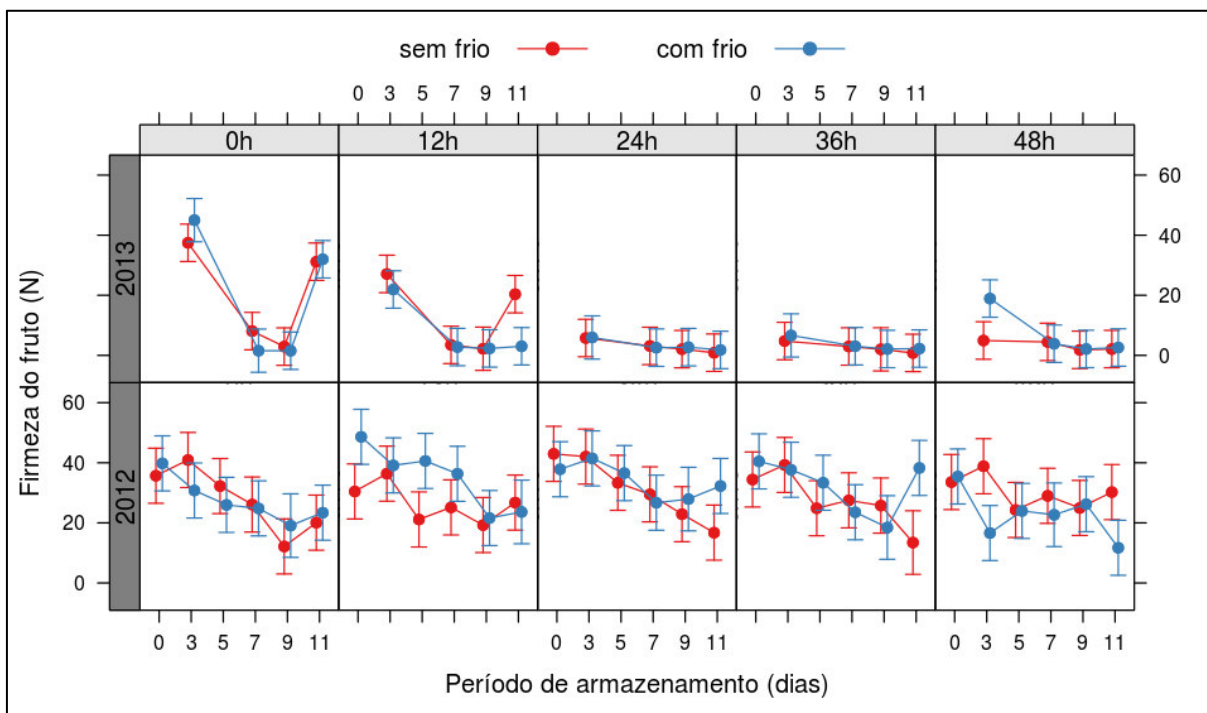


Figura 9 – Efeito dos tratamentos de frio sobre a firmeza (N) dos caquis 'Kakimel' ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. As barras verticais representam os intervalos de confiança de 95% para as médias.

Ao longo do período de armazenamento, tanto os frutos do tratamento controle quanto os frutos tratados com vapor de álcool etílico apresentaram mudanças na coloração da casca, que passou de amarelo-alaranjado a amarelo-avermelhado (Figura 10A, B e C), em ambas as safras.



Figura 10 – Mudança da coloração da casca de caquis 'Kakimel' ao longo do armazenamento. (A) fruto recém-colhido; (B) fruto armazenado por 5 dias; (C) fruto armazenado por 11 dias.

As variações do índice de cor (IC) da casca e da polpa dos frutos podem ser observadas nas Figuras 11 e 12, respectivamente. Todos os tratamentos apresentaram elevação neste índice ao longo do período de armazenamento, sendo que para a safra de 2013 esta elevação foi mais acentuada em relação à safra de 2012.

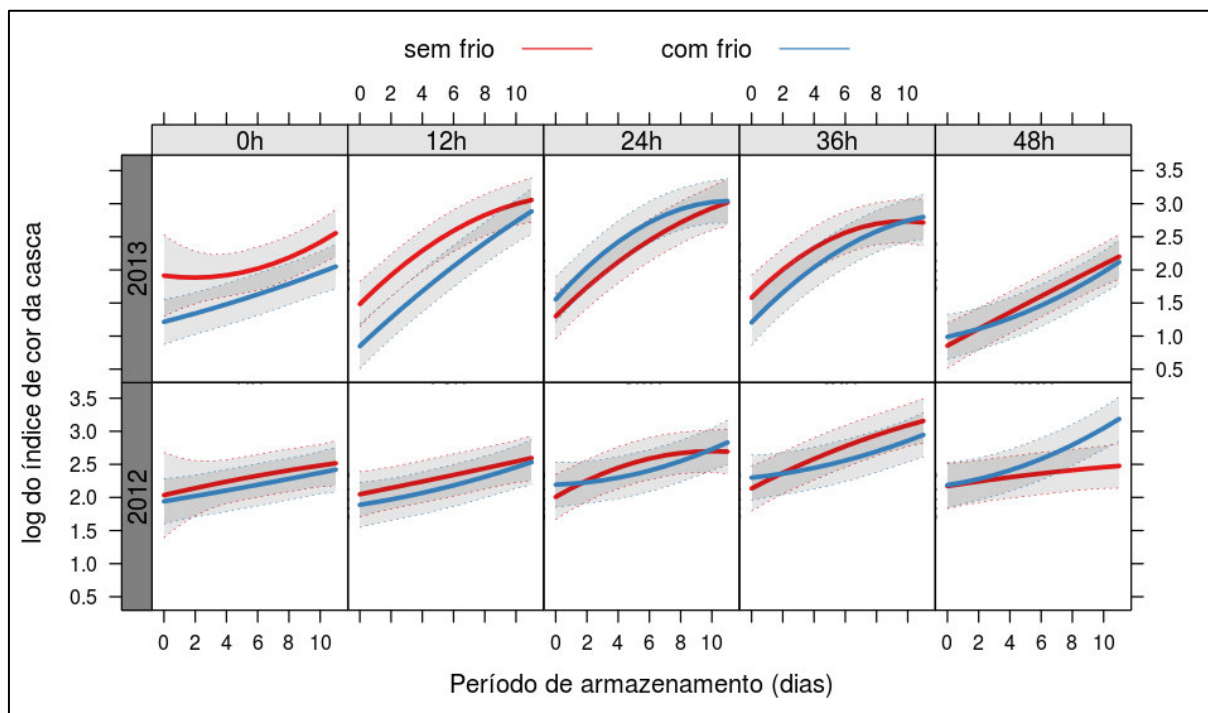


Figura 11 – Efeito dos tratamentos de frio sobre o índice de cor da casca dos caquis ‘Kakimel’ ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. Bandas de confiança de 95%.

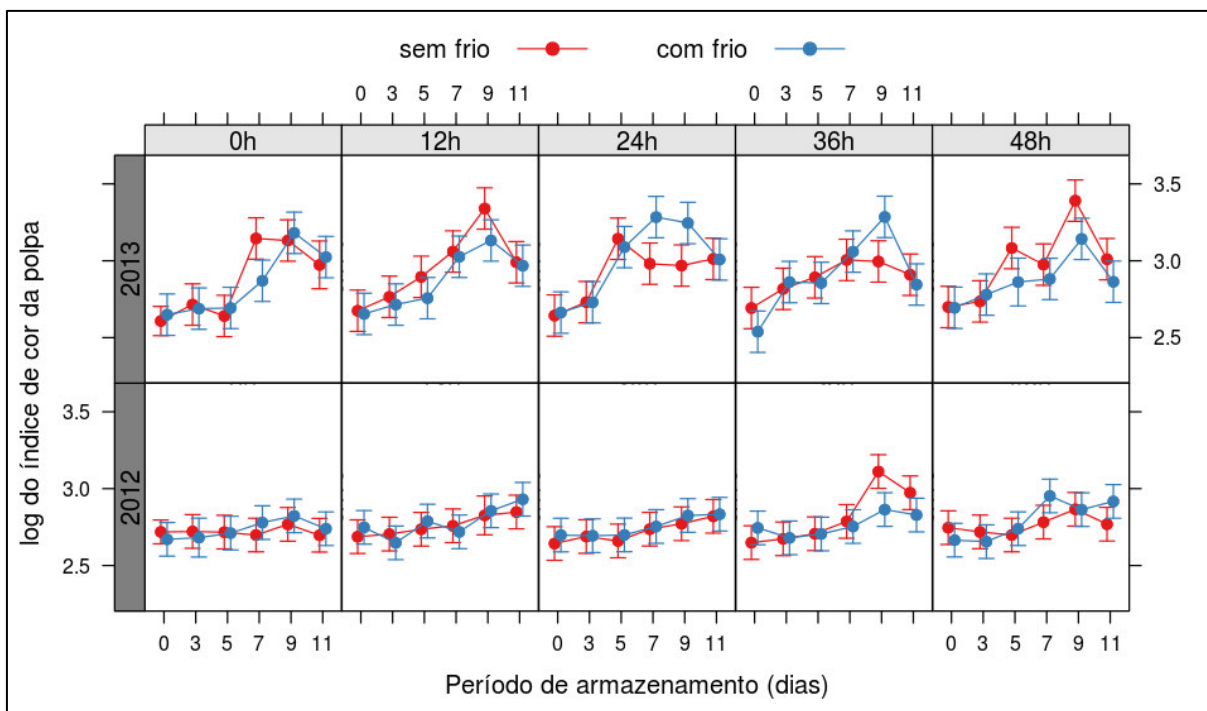


Figura 12 – Efeito dos tratamentos de frio sobre o índice de cor da polpa dos caquis 'Kakimel' ao longo do período de armazenamento para as safras de 2012 e 2013. Barras verticais representam os intervalos de confiança de 95% para as médias.

5 DISCUSSÃO

Na colheita dos caquis, os teores de taninos solúveis para as safras de 2012 e 2013 foram de 1,33 e 1,44%, respectivamente. Isto demonstra que o ‘Kakimel’ se assemelha aos caquis ‘Mopan’, que apresentam teores de taninos solúveis de 1,45% (Yin et al., 2012) e se diferencia dos caquis ‘Giombo’, ‘Rojo Brillante’ e ‘Kaki Tipo’, que apresentam teores de taninos solúveis de 0,28% (Antoniolli et al., 2000), 0,55% e 0,54% (Del Bubba et al., 2009), respectivamente. Esta variabilidade nos teores de taninos solúveis entre as cultivares é devida ao envolvimento de tipos varietais de diversas origens nos cruzamentos, segundo constatações de Campo Dall-Orto et al. (1996). De acordo com Kato (1984) e Vidrih et al. (1994), há uma alta correlação entre o grau de adstringência e a concentração de taninos, sendo que os frutos contendo teores acima de 0,25% são adstringentes, teores próximos a 0,25% são ligeiramente adstringentes e aqueles contendo menos de 0,1% são praticamente sem adstringência. Desta forma, os caquis ‘Kakimel’ recém-colhidos são considerados adstringentes, situando-se no grupo dos caquis “Shibugaki”, com elevados teores de taninos solúveis.

O choque de frio, após os diferentes períodos de exposição ao vapor de álcool etílico, não comprometeu a eficiência do processo de destanização dos caquis ‘Kakimel’ ao longo do período de armazenamento. Segundo Matsuo & Itoo (1982)⁵, citados por Edagi e Kluge (2009), é necessário manter os frutos a uma temperatura superior a 22 °C, durante 48 horas após a aplicação do tratamento de destanização, para promover o acúmulo de acetaldeído e início da polimerização das moléculas de tanino. No entanto, de acordo com os resultados obtidos nessa pesquisa, o processo de polimerização dos caquis ‘Kakimel’ não foi comprometido pelo choque de frio. De acordo com Oshida et al. (1996), a reação de polimerização dos taninos pode ser constituída por várias etapas. Segundo os autores, o primeiro passo da coagulação do tanino pode ser devido à formação de ligações químicas não-covalentes, tais como ligações de hidrogênio, que podem se dissociar na presença de agentes ou solventes adequados. Assim, de acordo com os resultados desta pesquisa, pode-se afirmar que o choque de frio não é um agente capaz de dissociar as ligações químicas não-covalentes, e outros agentes podem estar causando a despolimerização das moléculas de tanino, recuperando a adstringência dos caquis ‘Kakimel’ destanizados conforme relatam os

⁵ Matsuo, T., Itoo, S., 1982. A model experimental for deastringency of persimmon fruit with high carbon dioxide treatment: in vitro gelation of kaki-tannin by reacting with acetaldehyde. Agric. Biol. Chem. 46, 683-689.

produtores de Campina Grande do Sul.

Em relação aos frutos expostos a diferentes períodos aos vapores de álcool etílico, constatou-se um decréscimo acentuado nos teores de taninos solúveis logo após os tratamentos. Tal redução, no entanto, só foi suficiente para tornar os frutos aptos para o consumo a partir do quinto dia após a colheita para frutos expostos a 12 horas ao vapor de álcool etílico e a partir do terceiro dia após a colheita para os demais tratamentos. Nos períodos anteriores, os teores de taninos solúveis (em torno de 0,25%) revelam ligeira adstringência aos frutos, que se tornam comestíveis quando a concentração de taninos solúveis se encontra abaixo de 0,1% (Vidrih et al., 1994). Desta forma, o processo de destanização com vapores de álcool etílico demonstra ser eficiente na remoção da adstringência de caquis ‘Kakimel’, possivelmente por essa cultivar apresentar alta atividade da enzima álcool desidrogenase. De acordo com Kawakami et al. (2005⁶, 2006⁷), citado por Yakushiji & Nakatsuka (2007), a enzima álcool desidrogenase é regulada por feedback positivo, assim, à medida que há o aumento do período de exposição dos frutos ao vapor de álcool etílico, ocorre maior atividade da enzima álcool desidrogenase, transformando o etanol em acetaldeído e causando a polimerização dos taninos solúveis.

Os frutos do tratamento controle da safra de 2013 também apresentaram diminuição nos teores de taninos solúveis, tornando-se aptos para o consumo a partir do sétimo dia após a colheita. De acordo com Taira et al. (1997), a redução da adstringência pode ocorrer por outros novos fatores, sem acúmulo de acetaldeído. Um desses fatores, relatado pelos autores, é a formação de complexos entre as pectinas solúveis e os taninos durante o amolecimento dos frutos no período pós-colheita, resultando na remoção da adstringência. Como foi observado na Figura 8, houve uma redução na firmeza dos frutos referentes a este tratamento, sugerindo que a remoção da adstringência nos frutos do tratamento controle pode ter sido resultado da formação destes complexos.

Em relação à firmeza, os frutos recém-colhidos de caqui ‘Kakimel’ apresentaram valores médios de 35,69 e 44,08 N nas safras de 2012 e 2013, respectivamente. Em caquis ‘Rama Forte’ foram encontrados valores de firmeza de 55,60 N (Gardin et al., 2012) e 54,9 N

⁶ Kawakami M., Itai, A., Tanabe, K., Itamura, H., 2005. The relationship between varietal differences in the ease of astringency removal and expression analysis of genes for ethanolic fermentation pathway in persimmon fruits. J. JPN Soc. Hortic. Sci. 74, 440.

⁷ Kawakami M., Itai, A., Itamura, H., Tanabe, K., Yamada, M., Kadowaki, T., 2006. It is wrong that ethanol converts to acetaldehyde which removes astringency of persimmon fruit by ethanol treatment. J. JPN Soc. Hortic. Sci. 75, 169.

(Vitti, 2009). Já em caquis ‘Giombo’ recém-colhidos, os valores médios de firmeza foram de 35 N (Edagi et al., 2009) e 21,77 N (Monteiro et al., 2012). Segundo Senhor et al. (2009), esta variabilidade é devido a vários fatores, entre eles, estágio de maturação, condições edafoclimáticas e a variabilidade genética. Os frutos tratados com vapor de álcool etílico têm a firmeza reduzida, devido à aceleração da síntese de etileno, que é o hormônio envolvido em vários processos da maturação (Blum et al., 2008). Desta forma, com o aumento do período de exposição aos vapores de álcool etílico, é possível que tenha gerado intensificação da atividade metabólica acompanhada por maior síntese de etileno, acarretando em um incremento da atividade das enzimas pectinolíticas, responsáveis pelo amolecimento dos frutos, conforme citam Itamura et al. (1997). O caqui ‘Kakimel’, assim como o ‘Rama Forte’ e o ‘Taubaté’, são consumidos com a polpa mole, portanto, a redução da firmeza não têm influência direta sobre a qualidade do produto. Entretanto, segundo Shimizu et al. (2002), esta redução está relacionada com a resistência ao manuseio durante as etapas pós-colheita, e um amolecimento excessivo dos frutos pode causar redução na vida útil. O aumento na firmeza, verificado no décimo primeiro dia de armazenamento, pode ser atribuído ao murchamento dos frutos, que confere maior resistência à penetração da ponteira do texturômetro, de acordo com Brackmann e Saquet (1995).

Nos frutos recém-colhidos, os valores encontrados de acidez titulável em 2012 e 2013 foram de 0,15 e 0,13%, respectivamente. Tais valores encontram-se próximos aos encontrados em outras cultivares. Para frutos da cultivar Taubaté, a acidez encontrada foi de 0,03% (Moura et al., 1997), em caquis ‘Mikado’, 0,11% e ‘Rama Forte’, 0,15% (Shimizu et al., 2002) e em caquis ‘Giombo’, 0,09% (Vieites et al., 2012). Segundo Fonseca (1973), os caquis são classificados como frutos de baixa acidez, apresentando acidez titulável, em ácido málico, em torno de 0,16 a 0,23%. Os valores de pH dos caquis ‘Kakimel’ em ambas as safras foram muito próximos (5,54 e 5,50, para as safras de 2012 e 2013, respectivamente). Tais resultados são semelhantes aos encontrados por Altuntas et al. (2011) em caquis ‘Hachiya’ (5,40), superiores ao pH de caquis ‘Rama Forte’ (5,14) (Shimizu et al., 2002) e inferiores ao pH de caquis ‘Giombo’ (6,22) (Antoniolli et al., 2000) e ‘Okira’ (5,84) (Biasi e Gerhardt, 1992).

A diminuição na acidez titulável, concomitantemente com o aumento no pH ao longo do armazenamento, sugere uma maior aceleração na maturação dos frutos submetidos à 24; 36 e 48 horas aos vapores de álcool etílico. O teor de ácidos orgânicos, determinados pela acidez titulável, diminui com a maturação, devido ao aproveitamento dos ácidos como fonte de energia (Chitarra e Chitarra, 2005). Assim, à medida que aumentou-se o período de exposição aos vapores de álcool etílico, houve o aumento da atividade metabólica dos frutos.

A caracterização química dos caquis ‘Kakimel’ recém-colhidos revelaram altos teores de sólidos solúveis (17,61 e 16,48 °Brix para as safras de 2012 e 2013, respectivamente). Tais teores mostraram-se superiores aos encontrados por Shimizu et al. (2002) em caquis ‘Mikado’ (16,45 °Brix) e ‘Rama Forte’ (16,60 °Brix), próximos aos encontrados em caquis ‘Hachiya’ (17,1 °Brix) (Celik e Ercisli, 2008) e caquis ‘Taubaté’ (17,41 °Brix) (Moura et al., 1997) e inferiores aos encontrados em caquis ‘Giombo’, de 19,3 e 18,62 °Brix, segundo Vieites et al. (2012) e Monteiro et al. (2012), respectivamente. Apesar dos caquis citados pertencerem ao mesmo grupo do caqui ‘Kakimel’ (“Shibugaki”), exceto os caquis ‘Rama Forte’ e o ‘Giombo’, pertencentes ao grupo “Variável”, tal variabilidade é atribuída às diferenças genéticas entre as cultivares e também a outros fatores, como o estágio de maturação (Del Bubba et al., 2009; Altuntas et al., 2011). A manutenção dos teores de sólidos solúveis ao longo do armazenamento está provavelmente relacionado com a perda de massa fresca dos frutos. Segundo Antonioli et al. (2002), este resultado está associado com a respiração dos frutos, que utilizou os açúcares como substrato para o processo, e a perda de massa fresca, que normalmente faz com que o teor de sólidos solúveis se eleve, compensando as perdas dos carboidratos utilizados no processo respiratório, havendo, portanto, pouca variação nos teores de sólidos solúveis.

Em relação aos índices de cor da casca, a diferença entre as safras de 2012 e 2013 pode ser atribuída às diferenças na radiação solar média nos meses antecedentes à colheita dos frutos. No ano de 2012 observou-se maior radiação solar média nos meses de janeiro, fevereiro e março em relação ao mesmo período em 2013. De acordo com Henter et al. (2003), a maior radiação solar aumenta a absorbância de luz através dos frutos, e, consequentemente, com aumento da coloração vermelha.

Ao longo do período de armazenamento, a coloração dos frutos passou de amarelo-alaranjado a amarelo-avermelhado, concordando com os resultados encontrados por Shimizu et al. (2002). Segundo Chitarra e Chitarra (2005), as modificações na coloração dos frutos devem-se tanto a processos degradativos como a processos sintéticos. No início do amadurecimento dos frutos, a cor muda gradualmente de verde escuro para verde claro; em seguida ocorre o surgimento de pigmentos amarelos, alaranjados e vermelhos (carotenóides e antocianinas). Estes poderiam estar presentes junto com a cor verde, sendo revelados somente após a degradação da clorofila, ou ser sintetizados durante o amadurecimento. De acordo com Senter et al. (1991), a redução do conteúdo de clorofilas deve-se à ação das clorofilases, além disso, a variação de pH e de textura e a indução de sistemas oxidativos também podem degradar as clorofilas.

Com os resultados obtidos nesta pesquisa, pode-se afirmar que os frutos de caquizeiro ‘Kakimel’ cujo destino final seja o consumo cinco dias a partir da colheita devem ser tratados com vapor de álcool etílico por 12 horas e frutos cujo destino final seja o consumo três dias após a colheita devem ser tratados com o vapor de álcool etílico por 24 horas.

6 CONCLUSÕES

- Os caquis ‘Kakimel’ produzidos em Campina Grande do Sul (Paraná) tem altos teores de taninos solúveis, com valores de 1,33 a 1,44%, sólidos solúveis variando de 17,61 a 16,48 °Brix, acidez titulável de 0,15 a 0,13% e pH de 5,54 a 5,50, com a coloração da casca passando de amarelo-alaranjado no momento da colheita para amarelo-avermelhado aos 11 dias após a colheita.
- A adstringência dos frutos foi removida após 3 dias nos frutos expostos ao vapor de álcool etílico por um período de 24 horas e após 5 dias nos frutos expostos ao vapor de álcool etílico por um período de 12 horas.
- O choque de frio não ocasiona a recuperação da adstringência dos frutos de caquizeiro ‘Kakimel’.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Altuntas, E., Cangi, R., Kaya, C., 2011. **Physical and chemical properties of persimmon fruit.** Int. Agrophys. 25, 89-92.
- Antoniolli, L.R., Camargo e Castro, P.R., Kluge, R.A., Filho, J.A.S., 2000. **Remoção da adstringência de frutos de caquizeiro ‘Giombo’ sob diferentes períodos de exposição ao vapor de álcool etílico.** Pesq. Agropec. Bras. 35, 2083-2091.
- Antoniolli, L.R., Camargo e Castro, P.R., Kluge, R.A., Filho, J.A.S., 2002. **Remoção da adstringência de frutos de caquizeiro ‘Giombo’ sob diferentes temperaturas.** Pesq. Agropec. Bras. 37, 687-691.
- Ben-Arie, R., Sonogo, L., 1993. **Temperature affects astringency removal and recurrence in persimmon.** J. Food Sci. 58, 1397-1400.
- Besada, C., Sanchez, G., Salvador, A., Granell, A., 2013. **Volatile compounds associated to the loss of astringency in persimmon fruit revealed by untargeted GC – MS analysis.** Metabolomics 9, 157-172.
- Biasi, L.A., Gerhardt, I.R., 1992. **Efeito da aplicação de vinagre, álcool e ethephon na destanização de caquis cv. Okira.** Rev. Bras. Frutic. 14, 31-36.
- Biasi, L.A., 2009. **A cultura do Caquizeiro.** In: II Encontro de Fruticultura dos Campos Gerais, Ponta Grossa.
- Blum, J., Hoffmann, F.B., Ayub, R.A., Prado, P.V.B., Malgarim, M.B., 2008. **Destanização do caqui ‘Giombo’ com etanol e ethephon.** Rev. Ceres 55, 54-59.
- Box, G., Cox, D., 1964. **An analysis of transformations.** J. Roy. Statist. Soc. Ser. B 26, 211–252.
- Brackmann, A., Saquet, A.A., 1995. **Efeito da temperatura e condições de atmosfera**

controlada sobre a conservação de caqui (*Diospyrus kaki* L.). Cienc. Rural 25, 375-378.

Brackmann, A., 2003. **Capa: a produção, o consumo e a qualidade do caqui no Brasil.** Rev. Bras. Frutic. 25, 1.

Campo Dall'Orto, F.A., Ojima, M., Barbosa, W., Zullo, M.A.T., 1996. **Novo processo de avaliação da adstringência dos frutos no melhoramento do caquizeiro.** Bragantia 55, 237-243.

Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo – CEAGESP, 2000. Programa Brasileiro de Modernização da Horticultura. **Normas de classificação do caqui.** São Paulo: CQH; Documentos, 22.

Celik, A., Ercisli, S., 2008. **Persimmon cv. Hachiya (*Diospyros kaki* Thunb.) fruit: some physical, chemical and nutritional properties.** Int. J. Food Sci. Nutr. 59, 599-606.

Chitarra, M.I.F., Chitarra, A.B., 2005. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio.** Segunda ed. UFLA, Minas Gerais.

Daood, H.G., Biacs, P., Czinkotai, B., Hoschke, A., 1992. **Chromatographic investigation of carotenoids, sugars and organic acids from *Diospyrus kaki* fruits.** Food Chem. 45, 151-155.

Danieli, R., Girardi, C.L., Parussolo, A., Ferri, V.C., Rombaldi, C.V., 2002. **Efeito da Aplicação de ácido giberélico e cloreto de cálcio no retardamento da colheita e na conservabilidade de caqui Fuyu.** Rev. Bras. Frutic. 1, 44-48.

Del Bubba, M., Giordani, E., Pippucci, L., Cincinelli, A., Checchini, L., Galvan, P., 2009. **Changes in tannins, ascorbic acid and sugar content in astringent persimmons during on-tree growth and ripening and in response to different postharvest treatments.** J. Food Comp. Anal. 22, 668-677.

Edagi, F.K., Chiou, D.G., Terra, F. de A.M., Sestari, I., Kluge, R.A., 2009. **Remoção da adstringência de caquis 'Giombo' com subdosagens de etanol.** Cienc. Rural 39, 2022-

2028.

Edagi, F.K., Kluge, R.A., 2009. **Remoção de adstringência de caqui: um enfoque bioquímico, fisiológico e tecnológico.** Cienc. Rural 39, 585-594.

Faraway, J.J., Jiayang S., 1995. **Simultaneous confidence bands for linear regression with heterocedastic erros.** J. Am. Statist. Assoc. 90, 1094–1098.

Fenemma, O.R., Damodaran, S., Parkin, K.L., 2010. **Química de alimentos de Fenemma**, quarta ed. ArtMed, Rio Grande do Sul.

Fiovaranço, J.C., Paiva, M.C., 2007. **Cultura do caquizeiro no Brasil e no Rio Grande do Sul: situação, potencialidade e entraves para o seu desenvolvimento.** Inf. Econ. 37, 43-51.

Fonseca, H., 1973. **As frutas para geléias.** Rev. Bras. Bebidas e Alimentos 6, 18-19.

Gardin, J.P.P., Argenta, L.C., Souza, E.L., Rombaldi, C.V., Zouza, A.L.K., 2012. **Qualidade de caqui ‘Rama Forte’ após armazenamento refrigerado, influenciada pelos tratamentos 1-MCP e/ou CO₂.** Rev. Bras. Frutic. 34, 1043-1050.

Hassanpour, S., Maheri-Sis, N., Eshratkhah, B., Mehmandar, F.B., 2011. **Plants and secondary metabolites (Tannins): A review.** Int. J. Forest, Soil and Erosion 1, 47-53.

Henter, F.G., Tonietto, J., Wrege, M., 2003. **Sistema de produção de pêssgo de mesa na região da Serra Gaúcha.** Embrapa Uva e Vinho: Versão Eletrônica 3.

Hribar, J., Zaurtanik, M., Simcic, M., Vidrih, R., 2000. **Changes during storing and astringency removal of persimmon fruit (*Diospyros kaki* L.).** Acta Aliment. 29, 123-136.

Instituto Adolf Lutz – IAL, 2008. **Métodos físicos-químicos para Análise de Alimentos**, quarta ed., primeira ed. digital, Instituto Adolf Lutz, São Paulo.

Instituto Brasileiro de Frutas – IBRAF, 2013. **Bancos de dados sobre fruticultura.** Disponível em: <<http://www.ibraf.org.br>>. Acesso em 26 nov. 2013.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, 2014. **Lavoura Permanente**. Disponível em: <
<http://www.ibge.gov.br/estadosat/temas.php?sigla=pr&tema=lavourapermanente2011>>.
 Acesso em abr. 2013.

Itamura, H., Fukushima, T., 1989. **Effects of several treatments on the behavior of tannin in Japanese persimmon fruits**. Bull. Yamagata Univ. Agric. Sci. 10, 917-922.

Itamura, H., Ohho, Y., Yamamura, H., 1997. **Characteristics of fruit softening in Japanese persimmon 'Saijo'**. Acta Hort. 436, 179-188.

Ittah, Y., 1993. **Sugar content changes in persimmon fruits (*Diospyros kaki* L.) during artificial ripening with CO₂: a possible connection to deastringency mechanisms**. Food Chem. 48, 25-29.

Ito, S., 1971. **The persimmon**, in: Hulme, A.C. (Ed.), The biochemistry of fruits and their products, segunda ed. Academic, Londres, pp. 281-301.

Kato, K., 1984. **Astringency removal and ripening as related to etanol concentration in persimmon fruits**. J. JPN Soc. Hortic. Sci. 53, 278-289.

Khanbabaee, K., Ree, T.V., 2001. **Tannins: classification and definition**. Nat. Prod. Rep. 18, 641-649.

Knafl, G., Sacks, J., Ylvisaker, D., 1985. **Confidence bands for regression functions**. J. Am. Statist. Assoc. 80, 683-691.

Lawless, H.T., Horne, J., Giasi, P., 1996. **Astringency of organic acids is related to pH**. Chem. Senses 21, 397-403.

Martins, F.P., Pereira, F.M., 1989. **Cultura do caquizeiro**, Legis Lumma, Jaboticabal.

Mazzuz, C.F., 1996. **Calidad de frutos cítricos: manual para sugestion desde la**

recoleccion hasta la expedicion. Edicionas de Horticultura, Barcelona.

Mitcham, J.E., Crisosto, C.H., Kader, A.A., 1998. **Recommendations for maintaining postharvest quality.** Department of Pomology, University of California, Davis.

Monteiro, M.F., Edagi, F.K., Silva, M.M., Sasaki, F.F., Aguila, J.S., Kluge, R.A., 2012. **Temperaturas para remoção da adstringência com etanol em caqui ‘Giombo’.** Rev. Iber. Tecnología Postcosecha 13, 9-13.

Moura, M.A., Lopes, L.C., Miranda, L.C.G., Cardoso, A.A., 1997. **Efeito da embalagem e do armazenamento à temperatura ambiente, no amadurecimento do caqui (*Diospyros kaki* L.), cultivar Taubaté.** Rev. Ceres 44, 189-190.

Muñoz, V.R.S., 2002. **Destanização do caqui (*Diospyros kaki* L.) ‘Rama Forte’**, Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Murayama, S., 1973. **Fruticultura**, segunda ed. Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, Campinas.

Oshida, M., Yonemori, K., Sugiura, A., 1996. **On the nature of coagulated tannins in astringent-type persimmon fruit after an artificial treatment of astringency removal.** Postharvest Biol. Tech. 8, 317-327.

Pesis, E., Ben-Arie, R., 1984. **Involvement of acetaldehyde and ethanol accumulation during induced deastringency of persimmon fruits.** J. Food Sci. 49, 896-899.

Pesis, E., 2005. **The role of the anaerobic metabolites, acetaldehyde and ethanol, in fruit ripening, enhancement of fruit quality and fruit deterioration.** Postharvest Biol. Tech. 37, 1-19.

Programa Brasileiro para a Modernização da Horticultura – PBMH, 2000. **Normas de classificação do caqui**, CEAGESP, Centro de Qualidade em Horticultura, São Paulo.

Pinheiro, J.C., Bates, D.M., 2000. **Mixed Effects Models in S and S-Plus**, primeira ed. Springer, New York.

R Core Team, 2013. **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>.

Salvador, A., Arnal, L., Besada, C., Larrea, V., Hernando, I., Pérez-Munuera, I., 2008. **Reduced effectiveness of the treatment for removing astringency in persimmon fruit when stored at 15 °C: Physiological and microstructural study**. Postharvest Biol. Tech. 49, 340-347.

Senhor, R.F., Souza, P.A., Carvalho, J.N., Silva, F.L., Silva, M.C., 2009. **Fatores de pré e pós-colheita que afetam os frutos e hortaliças em pós-colheita**. Rev. Verde 4, 13-21.

Senter, S.D., Chapman, G.W., Forbus Júnior, W.R., Payne, J.A., 1991. **Sugar and nonvolatile acid composition of persimmons during maturation**. J. Food Sci. 56, 989-991.

Shimizu, M.K., Coneglian, R.C.C., Busquet, R.N.B., Castricini, A., 2002. **Avaliação do efeito de diferentes concentrações de álcool na destanização e amadurecimento de caqui**. Agronomia 36, 11-16.

Taira, S., 1996. **Astringency in persimmon**, in: Linskens, H.F., Jackson, J.F. (Eds.), Modern Methods of Plant Analysis: Fruit Analysis, Springer, Berlin, pp. 97-110.

Taira, S., Ono, Miki., Matsumoto, N., 1997. **Reduction of persimmon astringency by complex formation between pectin and tannins**. Postharvest Biol. Tech. 12, 265-271.

Taiz, L.; Zeiger, E., 2009. **Fisiologia vegetal**, quarta ed. Artmed, Porto Alegre.

Taylor, J.E., 1993. **Exotics**, in: Seymour, G.B.; Taylor, J.E.; Tucker, G.A. Biochemistry of fruit ripening. Chapman & Hall, London. pp. 151-186.

Terra, F. de A.M., 2010. **Métodos combinados para destanização e conservação pós-colheita de caquis ‘Giombo’**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Área de Concentração:

Fitotecnia. Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

Vásquez-Gutiérrez, J.L., Quiles, A., Hernando, I., Pérez-Munuera, I., 2011. **Changes in the microstructure and location of some bioactive compounds in persimmons treated by high hydrostatic pressure.** *Postharvest Biol. Tech.* 61, 137–144.

Vidrih, R., Simcic, M., Hribar, J., Plestenjak, A., 1994. **Astringency removal by high CO₂ treatment in persimmon fruit (*Diospyros kaki* L.).** *Acta Hort.* 368, 652-656.

Vieites, R.L., Picanço, N.F.M.; Daiuto, É.R., 2012. **Radiação gama na conservação de caqui ‘Giombo’, destanizado e frigoarmazenado.** *Rev. Bras. Frutic.* 34, 719-726.

Vitti, D.C.C., 2009. **Destanização e armazenamento refrigerado de caqui ‘Rama Forte’ em função da época de colheita.** Tese (Doutorado em Ciências). Área de Concentração: Fitotecnia. Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

Yamada, M., Taira, S., Ohtsuki, M., Sato, A., Iwanami, H., Yakushiji, H., Wang, R., Yang, Y., Li, G., 2002. **Varietal differences in the ease of astringency removal by carbon dioxide gas and ethanol vapor treatments among Oriental astringent persimmons of Japanese and Chinese origin.** *Sci. Hort.* 94, 63-72.

Yakushiji, H., Nakatsuka, A., 2007. **Recent Persimmon Research in Japan.** *JPN J. Plant Sci.* 1, 42-62.

Yin, X., Shi, Y., Min, T., Luo, Z., Yao, Y., Xu, Q., Ferguson, I., Chen, K., 2012. **Expression of ethylene response genes during persimmon fruit astringency removal.** *Planta*, 235, 895-906.

Zeviani, W. M. (2013). **Um procedimento para obter parametrizações interpretáveis com aplicações em modelos de regressão não linear.** Tese (Doutorado em Estatística e Experimentação Agrícola). Área de Concentração: Estatística e Experimentação Agrícola. Universidade Federal de Lavras, Lavras.

Zhang, T., Li, G., Mo, H., Zhi, C., 2011. **Persimmon tannin composition and function.** In: Internacional Conference on Agricultural and Biochemistry Engineering, pp. 389-392.

Zheng, G.H., Sugiura, A., 1990. **Change in sugar composition in relation to invertase activity during growth and ripening of persimmon.** J. JPN Soc. Hortic. Sci. 59, 281-287.